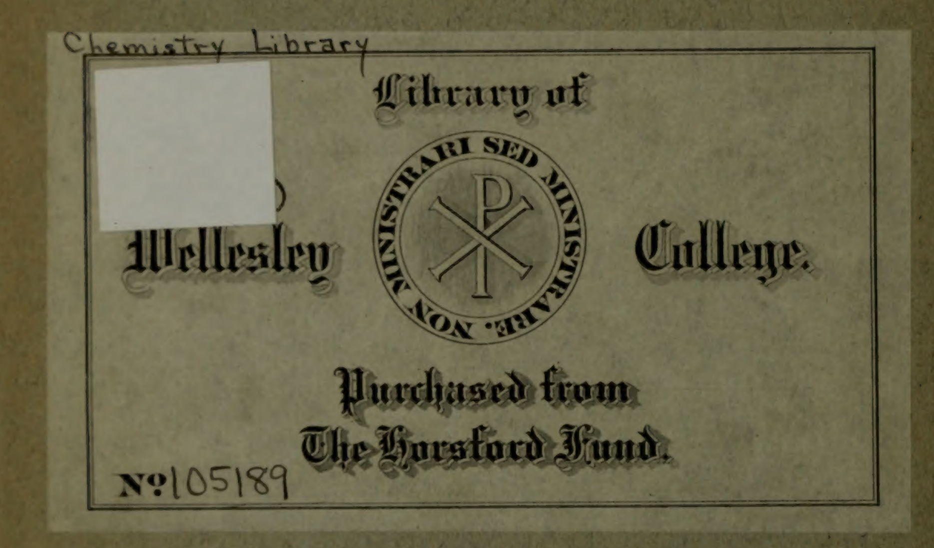
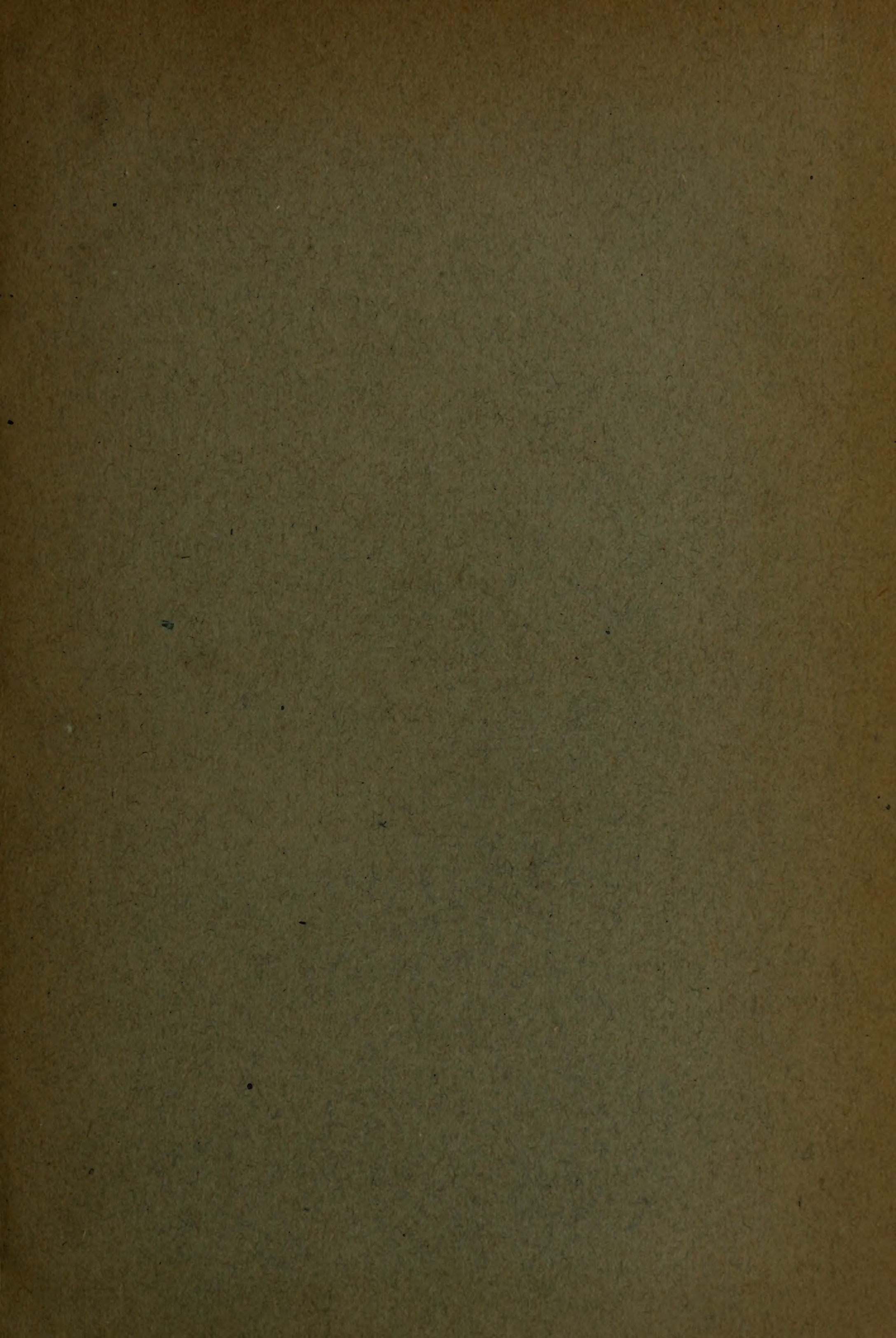
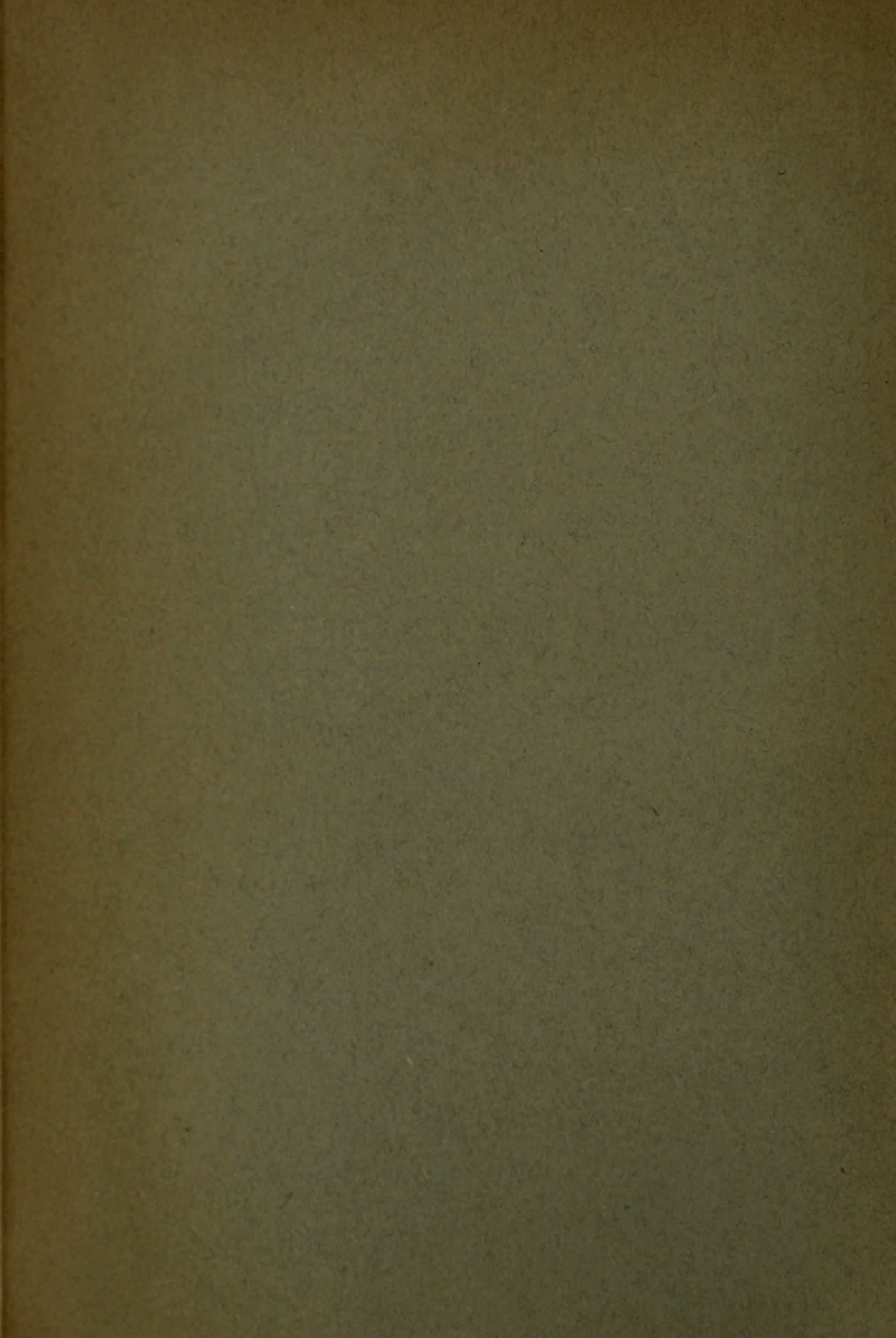



Chemistry Library
Library of
Wellesley College.
NON MINISTRARI SED MINISTRARE.
Purchased from
The Horsford Fund.
No. 105189





Gmelin-Kraut's

Handbuch
der
anorganischen Chemie

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen

Herausgegeben von

C. Friedheim †
o. ö. Professor an der Universität Bern

und

Franz Peters
Dr. phil., Professor, Dozent an der Kgl. Bergakademie in Berlin

Siebente gänzlich umgearbeitete Auflage

Band V, Abteilung 3

Platin, bearbeitet von Dr. **W. Loewenstein,** Berlin.

Die **kristallographischen Angaben** von Dr. **H. Steinmetz,** München



Heidelberg 1915
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Verlags-Nr. 1260.

H

K925(1)

Alle Rechte, besonders das Recht der Uebersetzung in fremde Sprachen, werden vorbehalten.

105189

Chemistry
QD
151
G5
1905
5:2/3

G. Pätz'sche Buchdr. Lippert & Co. G. m. b. H., Naumburg a. d. S.

Vorwort

zur dritten Abteilung des fünften Bandes.

Die dritte Abteilung des fünften Bandes bringt

Platin und seine Verbindungen,

während die übrigen Platinmetalle der vierten Abteilung, deren Herausgabe sich erst nach Beendigung des Krieges bewerkstelligen lassen wird, überwiesen worden sind.

Verlag und Herausgeber haben den dringenden Wunsch gehabt, die dritte Abteilung des fünften Bandes noch im Jahre 1915 den Fachgenossen abgeschlossen vorlegen zu können. Die Schwierigkeiten waren groß, zumal der Bearbeiter, Herr Dr. W. Loewenstein, im Anfange der zweiten Hälfte des Jahres zur Fahne einberufen wurde. Er konnte dem Herausgeber noch die im wesentlichen abgeschlossene Handschrift bis zu dem Abschnitt „Platin und Titan" übergeben, während die folgenden Abschnitte, die der Redaktion gegen Ende des Jahres zugingen, zwar zum größten Teile bearbeitet waren, aber nach den beigegebenen Quellen- und anderen Notizen noch vervollständigt werden mußten. Aus oben erwähntem Grunde konnte auch die erste Korrektur von der letzten Hälfte der „Platiake" ab nicht mehr von dem Bearbeiter gelesen werden. Ich gebe mich trotz allem der Hoffnung hin, daß die Abteilung bis zum Schlusse berechtigten Erwartungen entsprechen wird.

Die Nachträge, die während der Zeit der Herausgabe notwendig geworden sind, werden am Schlusse der vierten Abteilung des fünften Bandes erscheinen, damit die Literatur über die gesamten Platinmetalle einheitlich bis zu dem gleichen Zeitpunkte berücksichtigt werden kann.

Das Ziel, den Fachgenossen ein möglichst vollständiges Handbuch der anorganisch-chemischen Literatur einschließlich der einschlägigen physikalischen Arbeiten zu bieten, sind Bearbeiter und Herausgeber zu erreichen bemüht gewesen. Indessen bedarf ein Quellenwerk wie der

„Gmelin-Kraut" der dauernden wohlwollenden Unterstützung aller. Ich wiederhole deshalb meine Bitte, das Unternehmen durch Ueberlassung von Sonderabdrücken, Dissertationen und Habilitationsschriften, sowie durch Hinweise auf schwerer zugängliche, in Vergessenheit geratene oder übersehene Literaturstellen zu fördern. Dieselbe Bitte ergeht an die Hochschul-Behörden und -Bibliotheken, namentlich in bezug auf die Dissertations-Literatur, und auch an die Körperschaften und zuständigen Behörden des In- und Auslandes. Wenn dem Werke auch vielfach wohlwollende Förderung zuteil geworden ist, so hat es andererseits verschiedentlich die Unterstützung nicht gefunden, auf die billigerweise zu hoffen gewesen wäre.

All denen, die ihr Interesse an dem Werk auf irgendeine Weise durch Rat und Tat bekundet haben, spreche ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Berlin-Lichterfelde, im Dezember 1915.

Franz Peters.

Verzeichnis der Abkürzungen.

A. Zeitschriften.

Die Titel selbständiger Werke und hier nicht angeführter periodischer Veröffentlichungen sind unverkürzt oder mit ohne weiteres verständlichen Abkürzungen im Text wiedergegeben. Die Zahl in [ ] vor der fett gedruckten Zahl des Bandes oder des Jahrganges bedeutet die Nummer der Serie, die römische Zahl die der Abteilung. Bei Dissertationen gibt der nicht eingeklammerte Ortsname den der Universität oder Technischen Hochschule, der eingeklammerte den Druckort an.

Abh. Bayr. Akad.	Abhandlungen der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften. München.
Abh. Berl. Akad.	Abhandlungen der Königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften. Berlin.
Abh. Böhm. Ges.	Abhandlungen der Kgl. Böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften (mathem.-naturw. Klasse). Prag.
Abh. Götting. Ges.	Abhandlungen der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Berlin.
Abh. Naturf. Halle	Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle. Stuttgart.
Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.	Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Berlin.
Abh. Sächs. Ges.	Abhandlungen der Königlich Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften. Leipzig.
Acta Lund.	Acta Universitatis Lundensis. Lund. Dieselbe Zeitschrift wie Lunds Årsskr.
Allgem. Chem. Ztg.	Allgemeine Chemiker-Zeitung. Wien.
Am. Chem. J.	American Chemical Journal. Baltimore. Erschien bis 1914, Bd. 50.
Am. Chemist	The American Chemist. New York.
Am. Geol.	The American Geologist. Minneapolis, Minn.
Am. J. Pharm.	The American Journal of Pharmacy. Philadelphia.
Am. J. Physiol.	The American Journal of Physiology. Boston.
Am. J. sci. (Sill.)	The American Journal of Science and Arts. Zuerst: The American Journal of Science. New Haven.
Analyst	The Analyst, including the Proceedings of the „Society of Public Analysts". London.
An. esp.	Anales de la sociedad española de fisica y quimica. Madrid.
Ann.	Annalen der Chemie und Pharmacie, begründet von LIEBIG. Leipzig.
Ann. Chim.	Annales de chimie. Paris 1789 bis 1815, 96 Bände. Wieder von 1914 ab, von den Ann. Chim. Phys. abgezweigt.
Ann. chim. anal.	Annales de Chimie analytique et Revue de Chimie analytique. Paris.

Ann. Chimica	Annali di Chimica, Medico-Farmaceutica e di Farmacologia. — Zuerst als: Annali di Chimica applicata alla Farmacia ed alla Medicina. Fortsetzung (von Bd. 27 (1898) ab) als: Ann. Farm. Chim. Milano.
Ann. Chim. Phys.	Annales de Chimie et de Physique. Paris. Zunächst (1789 bis 1815) als Ann. Chim. [s. diese]. Diese rechnen bei der Serienzählung mit. Die danach zweite Serie (1816 bis 1840) wird aber allgemein ohne Serienzahl angegeben. Auf sie folgt sofort (1841 bis 1863) die dritte Serie, zuweilen auch als N. Ann. Chim. Phys. bezeichnet. Von 1914 ab getrennt in Ann. Chim. und Ann. Physique.
Ann. Ec. norm.	Annales scientifiques de l'École normale supérieure. Paris.
Ann. Elektrot.	Annalen der Elektrotechnik. Leipzig.
Ann. Fals.	Annales des Falsifications. Paris.
Ann. Farm. Chim.	Siehe Ann. Chimica.
Ann. Hofmus.	Annalen des k. k. naturhistorischen Hofmuseums. Wien.
Ann. Jassy	Annales scientifiques de l'Université de Jassy.
Ann. Min.	Annales des Mines. Paris.
Ann. N. Y. Acad.	Annals of the New York Academy of Sciences.
Ann. Observ.	Annales de l'Observatoire impérial de Paris (Mémoires). Paris. Von 1860 ab.
Ann. Phil.	Annals of Philosophy. London. Band 1 bis 16 von 1813 bis 1820, Band 17 bis 28 als „New Series" [II] von 1821 bis 1826.
Ann. Phys.	Annalen der Physik. Fortsetzung von Wied. Ann. von 1900 ab.
Ann. Phys. Beibl.	Beiblätter zu den Annalen der Physik. [Enthalten Referate.] Fortsetzung von Ann. Wied. Beibl.
Ann. Physique	Annales de Physique. Von 1914 ab. Paris.
Anz. Akad. Krakau	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau. S. a. Bull. Acad. Crac.
Anz. Wien. Akad.	Wiener Kais. Akademie der Wissenschaften, Math.-naturw. Klasse, Sitzungsanzeiger.
Ap. Ztg.	Apotheker-Zeitung. Berlin.
Arb. Kais. Ges.-Amt	Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt. Berlin.
Arch. Anat. Physiol.	Archiv für Anatomie und Physiologie. Leipzig. Physiologische Abteilung, wenn nichts anderes bemerkt.
Arch. exp. Path.	Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie. Leipzig.
Arch. Farmacol.	Archivio di Farmacologia sperimentale e Scienze affini. Roma.
Arch. Hyg.	Archiv für Hygiene. München und Berlin.
Arch. néerland.	Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles. Haarlem.
Arch. Pharm.	Archiv der Pharmacie. Hannover, Halle und Berlin. [S. a. Br. Arch.]
Arch. Physiol.	Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (PFLÜGER's Archiv). Bonn.
Arch. phys. nat.	Archives des sciences physiques et naturelles. Genève. [S. a. Bibl. univ.]
Arch. Teyler	Archives du Musée Teyler. Harlem.
Arch. Tierheilk.	Archiv für die wissenschaftliche und praktische Tierheilkunde. Berlin.
Arch. wiss. Phot.	Archiv für wissenschaftliche Photographie. Halle.
Ark. Kem. Min.	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi. Upsala. Fortsetzung von Öfvers. af K. Vetensk. Akad. Förh.
Astrophys. J.	The Astrophysical Journal. Chicago.
Atti dei Linc.	Atti della Reale Accademia dei Lincei. Roma. Rendiconti, wenn nichts anderes angegeben.
Atti di Torino	Atti della Reale Accademia delle Scienze di Torino.
Atti Ist. Venet.	Atti del R. Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti. Venezia.

Atti Napoli	Atti della Reale Accademia delle Scienze fisiche e matematiche a Napoli.
Bayer. Ind. Gewerbebl.	Bayerisches Industrie- und Gewerbeblatt. München.
Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.	Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie. Zeitschrift für die gesamte Biochemie. Braunschweig.
Ber.	Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin. — *Ref.* Die mit besonderer Seitenzählung versehenen Bände „Referate, Patente, Nekrologe".
Ber. . . .	S. a. Sitzungsber. . . .
Ber. Berl. Akad.	Sitzungsberichte der kgl. preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. (Bis 1881: Monatsberichte. . . .)
Ber. Böhm. Ges.	Sitzungsberichte der Kgl. Böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften. Prag.
Ber. d. Bot. Ges.	Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft. Berlin.
Ber. d. Pharm. Ges.	Berichte der deutschen pharmaceutischen Gesellschaft Berlin.
Ber. d. physik. Ges.	Berichte der deutschen physikalischen Gesellschaft. Braunschweig.
Ber. Erl.	Sitzungsberichte der physikalisch-medizinischen Sozietät in Erlangen.
Ber. Ges. Freiburg	Berichte der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. B.
Ber. Ges. Marburg	Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg.
Berg- u. hüttenm. Jahrb.	Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch der K. K. Bergakademien zu Leoben und Přibram und der Kgl. ungarischen Bergakademie zu Schemnitz. Später . . . der k. k. montanistischen Hochschulen zu Leoben und Přibram. Wien.
Berg- u. hüttenm. Rdsch.	Berg- u. hüttenmännische Rundschau. Kattowitz.
Berg- u. hüttenm. Ztg.	Berg- und hüttenmännische Zeitung. Leipzig 1842 bis 1904. 63 Bände.
Berl. Jahrb.	Berlinisches Jahrbuch der Pharmacie. Berlin 1795 bis 1841. 45 Bände.
Ber. Niederrhein. Ges.	Sitzungsberichte der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn.
Ber. Sächs. Ges.	Siehe Sächs. Ber.
Ber. Vers. d. Naturf.	Amtlicher Bericht über die Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte.
Ber. Wien. Akad.	Sitzungsberichte der K. K. Akademie der Wissenschaften. [I] Mineralogie, Kristallographie usw.; [II] Physik und Chemie. Wien.
Ber. Würzb.	Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Gesellschaft zu Würzburg.
Berz. J. B.	Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, der Chemie und Mineralogie. Von Berzelius.
Bibl. univ.	Bibliothèque universelle. Sciences et Arts. Génève 1816 bis 1835. 60 Bände. 2. Serie 1836 bis 1845 [auch als N. Bibl. univ.]. Dann Arch. phys. nat.
Biederm. C.-B.	Biedermann's Centralblatt für Agrikulturchemie und rationellen Landwirtschaftsbetrieb. Leipzig.
Bih. Jernk. Ann.	Bihang till Jernkontorets Annaler. Stockholm.
Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.	Bihang till Kongliga Svenska Vetenskabs-Akademiens Handlingar. Stockholm.
Biochem. Z.	Biochemische Zeitschrift. Berlin.
Boll. Chim. Farm.	Bolletino chimico farmaceutico. Milano.
Bot. Z.	Botanische Zeitung.
Br. Arch.	Archiv des Apothekervereins im nördlichen Deutschland von Rud. Brandes. 1822 bis 1831. 39 Bände. Schmalkalden, Lemgo. Vorläufer des Arch. Pharm.
Bull. Acad. Belg.	Bulletin de l'Académie royale des Sciences et Belles Lettres de Belgique. Classe des Sciences. Bruxelles.

Bull. Acad. Crac.	Bulletin international de l'Académie des Sciences de Cracovie. S. a. Anz. Akad. Krakau.
Bull. Acad. Pétersb.	Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg.
Bull. Am. Inst. Min. Eng.	Bimonthly Bulletin of the American Institute of Mining Engineers. New York.
Bull. Assoc. Belge	Bulletin de l'Association Belge des Chimistes. Vorgänger von Bull. soc. chim. Belg. Bruxelles.
Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.	Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie de France et des colonies. Paris.
Bull. Assoc. franç.	Bulletin de l'Association française pour l'avancement des Sciences.
Bull. Bur. Stand.	Bulletin of the Bureau of Standards. Published by the Departement of Commerce and Labour. Washington.
Bull. géol.	Bulletin de la Société géologique de France. Paris.
Bull. Geol. Inst. Ups.	Bulletin of the Geological Institution of the University of Upsala. Upsala.
Bull. Geol. Soc. Am.	Bulletin of the Geological Society of America. New York und Rochester.
Bull. sci. pharmacol.	Bulletin des Sciences Pharmacologiques. Paris.
Bull. soc. Bucarest	Bulletin de la Société des Sciences de Bucarest. S. a. Bull. soc. Rom.
Bull. soc. chim.	Bulletin de la Société chimique de France. Paris.
Bull. soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société chimique de Belgique.
Bull. soc. d'encourag.	Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale. Paris.
Bull. soc. franç. minér.	Bulletin de la Société franç. de Minéralogie. Paris.
Bull. soc. ind. min.	Bulletin et comptes rendus mensuels de la Société de l'Industrie minérale. Paris.
Bull. soc. Moscou	Bulletin de la Société impériale des Naturalistes de Moscou.
Bull. soc. Mulhouse	Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.
Bull. soc. Pharm.	Bulletin des travaux de la Société de Pharmacie (de Bordeaux).
Bull. soc. Rom.	Buletinul Societatii Romane de Stiinte. Bucarest.
Bull. soc. St. Pétersb.	Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft. St. Petersburg. S. a. J. russ. phys. Ges.
Carbid	Carbid und Acetylen. Berlin. S. a. Z. Calciumcarb.
C.-B.	Chemisches Centralblatt, bis 1856 Pharmaceutisches Centralblatt [s. dieses]. Hamburg, Leipzig und Berlin.
C.-B. Accumul.	Centralblatt für Accumulatoren und Galvanotechnik. Berlin. (Früher Centralblatt für Accumulatoren- und Elementenkunde. Halle a. S.)
C.-B. Bakteriol.	Centralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. Jena.
C.-B. Elektrot.	Centralblatt für Elektrotechnik. Berlin. (Vorgänger der Elektrot. Z.).
C.-B. Med.	Centralblatt für innere Medizin. Leipzig.
C.-B. Miner.	Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie. Berlin.
C.-B. Nahr.-Genußm.	Centralblatt für Nahrungs- und Genußmittel-Chemie.
C.-B. Physiol.	Centralblatt für Physiologie. Leipzig, Wien.
Chem. Abstr.	Chemical Abstracts. Easton, Pa.
Chem. App.	Chemische Apparatur. Leipzig.
Chem. Gaz.	Chemical Gazette by W. Francis. London 1842 bis 1859.
Chem. Ind.	Die Chemische Industrie. Berlin.
Chem. N.	The Chemical News and Journal of Physical Science. London.
Chem. Soc. Quart. J.	Quarterly Journal of the Chemical Society of London. 1848 bis 1862. 15 Bände. London. Erste Serie des J. Chem. Soc.
Chem. Trade J.	The Chemical Trade Journal.
Chem. Weekbl.	Chemiker Weekblad.
Chem. Ztg.	Chemiker-Zeitung. Cöthen.

Chem. Ztg. Rep.	Chemisches Repertorium. Beiblatt zur Chemiker-Zeitung. Cöthen.
Chem. Ztschr.	Chemische Zeitschrift. Leipzig, später Berlin.
Cim.	Il Cimento. Pisa.
Compt. chim.	Comptes rendus des travaux de chimie par LAURENT et GERHARDT. Paris 1849 bis 1851.
Compt. rend.	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences. Paris.
Compt. rend. Carlsberg	Comptes rendus des travaux du Laboratoire de Carlsberg. Kopenhagen.
Compt. rend. Soc. Ind. min.	Comptes rendus mensuels des Réunions de la Société de l'Industrie minérale. St. Etienne.
Crell. Ann.	Chemische Annalen von Dr. LORENZ v. CRELL. Helmstedt und Leipzig. 1784 bis 1804. 40 Bände.
Crell. chem. J.	Chemisches Journal von Dr. LORENZ CRELL. Lemgo 1778 bis 1781. 6 Teile.
Crell. N. Entd.	Die neuesten Entdeckungen in der Chemie, von Dr. LORENZ CRELL. Leipzig 1781 bis 1784. 12 Teile.
Danske Skrifter	Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskafts Skrifter. Kopenhagen.
Danske Vidensk. Selsk. Forh.	Oversigt over det Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger og dets Medlemmers Arbejder. Kopenhagen.
D. Chem. Ztg.	Deutsche Chemiker-Zeitung. Berlin.
Denkschr. Wien. Akad.	Denkschriften der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. Wien.
Dingl.	Dingler's Polytechnisches Journal. Stuttgart.
D. Med. Wchschr.	Deutsche medizinische Wochenschrift. Leipzig.
D. Med. Ztg.	Deutsche Medizinalzeitung. Berlin.
Du Bois Reymond's Arch.	Arch. Anat. Physiol. [s. dieses], Physiologische Abteilung.
D. Viertelj. Gesundh.	Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege.
Eclair. él.	L'Eclairage électrique. Paris. Fortsetzung von La Lumière électrique. Von 1908 ab wieder unter letzterem Titel als 2. Serie.
Econ. Geol.	Economic Geology. Lancaster, Pa.
Edinb. J. Sc.	The Edinburgh Journal of Science by D. BREWSTER. Edinburgh und London 1824 bis 1829. 10 Bände.
Edinb. med. J.	Medical Journal of Edinburgh.
Edinb. phil. J.	The Edinburgh Philosophical (und New Philosophical) Journal by ROB. JAMESON.
Electr.	The Electrician. London.
Electro-Chem.	The Electro-Chemist and Metallurgist. London.
Electrochem. Ind.	Electrochemical Industry (Oktober 1902 bis Dezember 1904, Band 1 und 2), später Electrochemical and Metallurgical Industry, von 1910 ab Met. Chem. Engng. [s. dieses]. New York.
Elektrochem. Techn.	Elektrochemische Technik. Berlin.
Elektrochem. Z.	Elektrochemische Zeitschrift. Berlin.
Elektrot. Anz.	Elektrotechnischer Anzeiger. Berlin.
Elektrot. Rundsch.	Elektrotechnische Rundschau. Frankfurt a. M.
Elektrot. Z.	Elektrotechnische Zeitschrift. Berlin.
El. Eng.	The Electrical Engineer. London.
El. Engng.	Electrical Engineering. London.
El. Rev. Lond.	The Electrical Review. London.
El. Rev. N. Y.	Electrical Review. New York. Von 1909 ab: Electrical Review and Western Electrician. Chicago.
El. World	Electrical World; von 1899 bis 1904 Electrical World and Engineer; von 1874 bis 1882 The Operator; von 1883 bis 1898 The Operator and Electrical World. New York.
Eng.	The Engineer. London.
Eng. Min. J.	The Engineering and Mining Journal. New York.
Engng.	Engineering. London.

Abkürzung	Titel
Ferrum	Ferrum. (Teilweise Fortsetzung von Metall.) Halle a. S.
Gazz. chim. ital.	Gazzetta chimica italiana. Palermo, Rom.
Gehl.	Neues allgemeines Journal der Chemie von A. F. GEHLEN. Berlin 1803 bis 1805. 6 Bände. — Gehl. [2] oder N. Gehl.: Journal für die Chemie und Physik von A. F. GEHLEN, Berlin, und Journal für die Chemie, Physik und Mineralogie von A. F. GEHLEN. Berlin 1806 bis 1810. 9 Bände. Vorläufer von Schw.
Gén. civ.	Le Génie civil. Paris.
Geol. Fören.	Geologisca Föreningens i Stockholm Förhandlingar.
Ges. Wiss. Götting.	Abhandlungen der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.
Gilb.	Annalen der Physik, später der Physik und physikalischen Chemie, von L. W. GILBERT. Halle und Leipzig 1799 bis 1824. 76 Bände. Vorläufer von Pogg.
Giorn. Farm.	Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze affini. Torino.
GREN A. J. und GREN N. J.	Journal der Physik von F. A. GREN. Halle u. Leipzig 1790 bis 1794, 8 Bände. — 1795 bis 1797, 4 Bände.
Hyg. Rdsch.	Hygienische Rundschau. Berlin.
Jahrb. geol. Landesanst.	Jahrbuch der Königlich Preußischen geologischen Landesanstalt und Bergakademie zu Berlin.
Jahrb. geol. Reichsanst.	Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt. Wien.
Jahrb. Miner.	Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Petrefaktenkunde. Heidelberg. Nur von 1830 bis 1832. Dann: N. Jahrb. Miner.
Jahrb. Phot.	Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik. Halle a. S.
Jahrb. prakt. Pharm.	Jahrbuch für praktische Pharmacie und verwandte Fächer. Landau. Bis 1853. 27 Bände.
Jahrb. Rad.	Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik. Leipzig.
Jahrb. Sachsen	Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen. Freiberg.
J. Am. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society. New York.
J. anal. appl. Chem.	Journal of analytical and applied Chemistry.
J. B.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften; begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, Gießen. Später von anderen herausgegeben. Braunschweig.
J. Biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry.
J. B. Physik. Ver.	Jahresbericht des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M.
J. B. Schles. Ges.	Jahresbericht der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur. Breslau.
J. Chem. Soc.	Journal of the Chemical Society. London. S. a. Chem. Soc. Quart. J.
J. Chim. méd.	Journal de Chimie médicale. Paris.
J. Chim. Phys.	Journal de physique, de chimie, d'histoire naturelle et des arts. Paris 1771 bis 1823. 96 Bände. Siehe J. Phys. Chim. — *Oder* (von 1903 ab): Journal de chimie physique, électrochimie, radiochimie, thermochimie, mécanique chimique, stoechiométrie. Genève.
J. d'agric. prat.	Journal d'agriculture pratique. Paris.
Jenaische Z.	Jenaer Zeitschrift für Medizin und Naturwissenschaften, herausgegeben von der medizinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. Leipzig 1864 bis 1871. 6 Bände.
Jernk. Ann.	Jern-Kontorets Annaler. Stockholm.
J. Franklin Inst.	Journal of the Franklin Institute. Philadelphia.
J. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung und verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung. München.
J. Hyg.	The Journal of Hygiene. Cambridge Univ. London.

J. Ind. Eng. Chem.	The Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Washington.
J. Inst. El. Eng.	Journal of the Institution of Electrical Engineers. London. New York.
J. Inst. Met.	The Journal of the Institute of Metals. London.
J. Ir. Steel Inst.	The Journal of the Iron and Steel Institute. London.
J. Min.	Journal des Mines. Paris 1794 bis 1815. 38 Bände.
Ind. chim.	L'Industria chimica, mineraria e metallurgica. Torino.
Ind. él.	L'Industrie électrique. Paris.
Ind. électrochim.	L'Industrie électro-chimique. Paris.
Ind. Ir.	Industries and Iron. London.
Instit.	L'Institut. Paris. [S. a. J. Pharm.]
Intern. Z. Met.	Internationale Zeitschrift für Metallographie. Berlin.
J. Pharm.	Journal de pharmacie 1815 bis 1841, 27 Bände. Von 1842 ab J. Pharm. Chim. [S. dieses.]
J. Pharm. d'Anvers	Journal de Pharmacie. Organe de la Société de Pharmacie d'Anvers.
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie. Paris.
J. Phys.	Journal de Physique théorétique et appliquée. Paris.
J. Phys. Chem.	The Journal of Physical Chemistry. Ithaca, U. S. A.
J. Phys. Chim.	Journal de Physique, de Chimie, d'Histoire naturelle et des Arts. Von 1798 ab beginnender Untertitel der seit 1771 erscheinenden Observ. Mém. (von deren 44. Bande ab). Paris bis 1823. 52 Bände. — S. a. J. Chim. Phys.
J. Physiol.	The Journal of Physiology. London.
J. polytechn.	Journal de l'école polytechnique. Paris 1797. 22 Hefte.
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie. Leipzig.
J. Proc. N. S. Wales	Journal and Proceedings of the Royal Society of New South Wales.
Ir. Age	The Iron Age. New York.
J. russ. phys. Ges.	Journal de la Société physico-chimique russe. St. Pétersbourg. S. a. Bull. soc. St. Pétersb.
J. Sci. Coll. Tokio	The Journal of the College of Science. Imperial University of Tokio.
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry. London.
J. South Africa	The Journal of the Chemical, Metallurgical and Mining Society of South Africa. Johannesburg.
J. techn. Chem.	Journal für technische und ökonomische Chemie, 18 Bände. Leipzig 1822 bis 1833. Vorgänger des J. prakt. Chem.
J. Wash. Acad.	Journal of the Washington Academy of Sciences. Baltimore, Md.
Kastn. Arch.	Archiv für die gesamte Naturlehre, von 1830 an, mit dem 19. Bande, unter dem Titel „Archiv für Chemie und Meteorologie". Nürnberg 1824 bis 1834. 26 Bände.
Koll. Z.	Kolloid-Zeitschrift. Dresden. Fortsetzung der Z. Chem. Ind. Koll.
K. Sv. Vet. Akad. Handl.	Kongliga Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar. Stockholm.
Laboratory	Laboratory. London 1867. 2 Bände.
Landw. Jahrbb.	Landwirtschaftliche Jahrbücher. Berlin.
Landw. Versuchsstat.	Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen. Berlin.
L'Ind. électrochim.	L'Industrie Électro-Chimique. Revue mensuelle. Paris.
Lond. Edinb. Mag. J.	Siehe Phil. Mag. J.
Lum. él.	La Lumière électrique. Paris. Vorläufer und (als 2. Serie) Fortsetzung von Eclair. él.
Lunds Årsskr.	Lunds Universitets Års-Skrift. Lund. Dieselbe Zeitschrift wie Acta Lund.
Maandbl. Nat.	Maandblad voor Naturwetenschappen.
Mag. Pharm.	Magazin der Pharmacie. Karlsruhe 1823 bis 1831. 36 Bände.
Medd. Nobel	Meddelanden från Vetenskaps Akademiens Nobelinstitut. Uppsala.

Mém. Acad. Belg.	Mémoires couronnés et autres mémoires publiés par l'Académie royale de Belgique.
Mém. Acad. Pétersb.	Mémoires de l'Académie impériale des Sciences de St. Pétersbourg.
Mém. acad. sc.	Mémoires de l'Académie des Sciences. Paris.
Mém. phys. nat.	Mémoires de la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève.
Mem. Proc. Manch.	Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society. (Manchester Memoirs.)
Mém. Soc. Liège	Mémoires de la Société Royale des Sciences de Liège.
Metall.	Metallurgie. Halle a. S. Von Oktober 1912 ab teils Metall und Erz, teils Ferrum [s. dieses].
Metallarb.	Metallarbeiter. Berlin.
Met. Chem. Engng.	Metallurgical and Chemical Engineering. New York. Fortsetzung von Electrochem. Ind.
Min. Eng. World	Mining and Engineering World. Chicago.
Miner. Mag.	Mineralogical Magazine und Journal of the Mineralogical Society. London.
Miner. Mitt.	Mineralogische (seit 1878: und petrographische) Mitteilungen. Wien.
Mines Min.	Mines and Minerals. Scranton, Pa., u. Denver.
Min. J.	The Mining Journal. London.
Min. Ind.	The Mineral Industry. New York and London.
Min. Met.	Mining and Metallurgy.
Min. Sci. Pr.	Mining and Scientific Press. Chicago.
Mitt. Gesch. Med. Naturw.	Mitteilungen zur Geschichte der Medizin und der Naturwissenschaften. Hamburg.
Mitt. Materialpr.	Mitteilungen aus dem Königlichen Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde-West. Berlin. S. a. Mitt. Techn. Versuchsanst.
Mitt. Techn. Gew.-Mus.	Mitteilungen des Technologischen Gewerbemuseums. Wien.
Mitt. Techn. Versuchsanst.	Mitteilungen aus den kgl. Technischen Versuchsanstalten zu Berlin. Vorläufer von Mitt. Materialpr.
Monatsh.	Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften. Wien.
Monit. scient.	Moniteur scientifique du Docteur Quesneville. Paris.
Münch. Med. Wchschr.	Münchener Medizinische Wochenschrift. München.

Nachr. Götting.	Nachrichten von der kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Berlin.
Nat.	The Nature. London.
Naturw. Rdsch.	Naturwissenschaftliche Rundschau.
N. Cimento	Il Nuovo Cimento. Pisa.
Nederl. Tijdschr. Pharm.	Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxicologie. Haag 1884 bis 1902. Von 1868 bis 1881: Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland.
N. Edinb. Phil. J.	vgl. Edinb. phil. J.
N. Jahrb. Miner.	Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Petrefaktenkunde (bis 1862), bzw. . . . . und Paläontologie (seit 1863). Stuttgart. Vgl. Jahrb. Miner.
N. Jahrb. Pharm.	Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer. Speyer. 1854 bis 1872. 38 Bände.
N. Journ. Pharm.	Dasselbe wie Journal de Pharmacie et de Chimie, 3me série.
N. Mag. Naturw.	Nyt Magazin för Naturvetenskab. Kristiania.
Nova Acta Upsal.	Nova acta regiae societatis scientiarum. Uppsala.
N. Quart. J. Sci.	Zweite Serie des Quart. J. Sci. 1827 bis 1830. 7 Bände.
N. Repert.	Neues Repertorium für Pharmacie. München.
N. Tr.	Neues Journal der Pharmacie von J. B. TROMMSDORFF. Leipzig 1817 bis 1834, 27 Bände. S. a. Tr.

Observ. Mém.	Observations et mémoires sur la physique, sur l'histoire naturelle et sur les arts et métiers. Paris 1773 bis 1823, 97 Bände. S. a. J. Phys. Chim.
Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.	Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar. Stockholm.
Öfvers. Finska Förh.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar. Helsingfors.
Oesterr. Chem. Ztg.	Oesterreichische Chemiker-Zeitung. Wien.
Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.	Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen. Wien.
Pasteur Ann.	Annales de l'Institut Pasteur. Paris.
Pflügers Arch.	vgl. Arch. Physiol.
Pharm. Archs.	Pharmaceutical Archives.
Pharm. C.-B.	Chemisch-pharmaceutisches Centralblatt, seit 1857 C.-B.
Pharm. C.-H.	Pharmaceutische Centralhalle für Deutschland. Berlin.
Pharm. J.	The Pharmaceutical Journal and Transactions. London.
Pharm. Post	Pharmaceutische Post. Wien.
Pharm. Rev.	Pharmaceutical Review.
Pharm. Trans.	vgl. Pharm. J.
Pharm. Viertelj.	Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie. 1852 bis 1873, 22 Bände.
Pharm. Weekbl.	Pharmaceutisch Weekblad. Amsterdam.
Pharm. Z. Rußl.	Pharmaceutische Zeitschrift f. Rußland. St. Petersburg.
Pharm. Z.	Pharmaceutische Zeitung. Berlin.
Phil. Mag.	Philosophical Magazine. London 1798 bis 1826, 68 Bände. Dann als Ann. Phil. bis 1832, als Phil. Mag. J. (oder Phil. Mag. [3]) bis 1850. Von da ab wieder als Phil. Mag.
Phil. Mag. Ann.	The Philosophical Magazine and Annals. 1827 bis 1832, 11 Bände.
Phil. Mag. J.	The London and Edinburgh (and Dublin) Philosophical Magazine and Journal of Science. 1832 bis 1850, 37 Bände. Häufig auch als Phil. Mag. [3] zitiert.
Phil. Trans.	Siehe Trans. Roy. Soc.
Phot. Arch.	Photographisches Archiv.
Phot. Corr.	Photographische Correspondenz.
Physikal. Z.	Physikalische Zeitschrift. Leipzig.
Phys. Rev.	The Physical Review. Lancaster, Pa.
Pogg.	Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von J. C. Poggendorff. Leipzig 1824 bis 1873. Von 1877 bis 1899 von Wiedemann (s. Wied. Ann.). Von 1900 ab von Drude, später von W. Wien und M. Planck (s. Ann. Phys.) fortgeführt.
Polyt. C.-B.	Polytechnisches Centralblatt. Berlin.
Polyt. Notizbl.	Polytechnisches Notizblatt. Frankfurt a. M.
Proc. Am. Acad.	Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. Boston.
Proc. Am. Inst. El. Eng.	Proceedings of the American Institute of Electrical Engineers. New York.
Proc. Am. Ir.	Proceedings of the American Iron and Steel Institute. New York.
Proc. Am. Phil. Soc.	Proceedings of the American Philosophical Society. Philadelphia.
Proc. Australas.	Proceedings of the Australasian Institute of Mining Engineers. Melbourne.
Proc. Birmingh. Phil. Soc.	Proceedings of the Birmingham Philosophical Society.
Proc. Cambridge Phil. Soc.	Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.
Proc. Chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society of London.
Proc. Edinb. Soc.	Proceedings of the Royal Society of Edinburgh.
Proc. Frankl. Inst.	Proceedings of the Franklin Institute.
Proc. Ir. Acad.	Proceedings of the Royal Irish Academy. Dublin.
Proc. Manch. Soc.	Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society.
Proc. Phys. Soc.	Proceedings of the Physical Society of London.
Proc. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society of London.

Quart. J. Geol. Soc.	The quarterly Journal of the Geological Society. London.
Quart J. Sc.	The quarterly Journal of Science, Literature and Art. London 1816 bis 1827, 22 Bände. New Series: siehe N. Quart. J. Sci.
Rad.	Le Radium. La radioactivité, les radiations et les sciences qui s'y rattachent. Paris.
Rass. Min.	Rassegna Mineraria, Metallurgica e Chimica. Roma.
Rec. trav. chim. Pays-Bas	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique. Leiden.
Rend. fis. Nap.	Rendiconto dell' accademia delle scienze fisiche e matematiche. Napoli.
Rend. Ist. Lomb.	Rendiconte dell Reale Istituto Lombardo di scienze e lettere. Milano.
Rend. soc. chim.	Rendiconte della societa chimica italiana. Rom.
Rep. Brit. Assoc.	Reports of the Meetings of the British Association for the Advancement of Science. London.
Repert.	Repertorium für die Pharmacie. Nürnberg und Erlangen 1815 bis 1851.
Repert. anal. Chem.	Repertorium der analytischen Chemie für Handel, Gewerbe u. öffentl. Gesundheitspflege. Hamburg u. Leipzig.
Répert. Chim. appl.	Répertoire de Chimie pure et appliquée. Paris 1858 bis 1863. Von 1864 ab unter dem Titel Bulletin de la Société chimique de Paris. [Bull. soc. chim.]
Report Pat. Invent.	Report of Patent Inventions. London.
Rev. Chim. anal. appl.	Revue de Chimie analytique appliquée à l'industrie, à l'agriculture. Paris.
Rev. chimica	Revista de chimica pura e applicada. Lissabon.
Rev. él.	La Revue électrique. Paris.
Rev. Électrochim.	Revue d'Électrochimie et d'Électrométallurgie. Paris.
Rev. gén. Chim. pure appl.	Revue générale de Chimie pure et appliquée. Paris.
Rev. intern. falsif.	Revue internationale des falsifications et d'analyse des denrées alimentaires.
Rev. Mét.	Revue de Métallurgie. Paris.
Rev. Mét. Extr.	Extraits de la Revue de Métallurgie. Beiblatt mit besonderer Seitenzählung.
Rev. Min.	Revue universelle des mines, de la métallurgie, des travaux publics, des sciences et des arts appliqués à l'industrie. Paris et Liège.
Rev. minera	Revista minera, metalurgica y de ingenieria. Madrid.
Riv. sc. indust.	Rivista scientifica industriale. Florenz.
Sächs. Ber.	Berichte über die Verhandlungen der kgl. sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften. Leipzig.
Sc. Abstr.	Science Abstracts. London u. New York. Section A: Physics. Section B: Electrical Engineering.
Scher. Ann.	Allgemeine Nordische Annalen für die Chemie. St. Petersburg 1819 bis 1822, 8 Bände.
Scher. J.	Allgemeines Journal der Chemie. Leipzig 1799 bis 1803, 10 Bände.
Scher. N. Bl.	Nordische Blätter für die Chemie. Halle 1817.
School Min.	The School of Mines Quarterly. New York.
Schrift. Marburg	Schriften der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg.
Schw.	Journal für Chemie und Physik. Nürnberg und Halle 1811 bis 1833, 69 Bände. Vorgänger von J. prakt. Chem.
Schweiz. Wchschr. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie. Zürich.
Sci. Proc. Dublin	The Scientific Proceedings of the Royal Dublin Society.
Sci. Rep. Tôhoku	Science Reports of the Tôhoku Imperial Society. Sendai, Japan.
Silikat	Silikat Zeitschrift. Coburg.
Sitzungsber. . . .	S. a. Ber. . . .

Sitzungsber. Bayr. Akad.	Sitzungsberichte der bayrischen Akademie der Wissenschaften. München.
Sitzungsber. Erlangen	Sitzungsberichte der physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Erlangen.
Sitzungsber. Ver. Gewerbfl.	Sitzungsberichte des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes. Berlin.
Skand. Arch. Physiol.	Skandinavisches Archiv für Physiologie. Helsingfors.
Staz. sperim. agrar.	Le Stazioni sperimentali agrarie italiane. Modena.
St. u. Eisen.	Stahl und Eisen. Düsseldorf.
Sv. Farm. Tidskr.	Svensk Farmaceutisk Tidskrift. Stockholm.
Sv. Kem. Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift. Stockholm.
Sv. Vet. Akad. Handl.	Siehe K. Sv. Vet. Akad. Handl.
Tagebl. Naturf.	Tageblatt der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte.
Taschenb.	Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker. Weimar und Jena. 1780 bis 1829, 50 Bände.
Techn. J. B.	vgl. Wagners Jahresber.
Tek. Tidskr.	Teknisk Tidskrift. Stockholm.
Tidskr. Kemi	Tidskrift for Kemi, Farmaci og Terapie. Kristiania.
Tidsskr. Phys. Kem.	Tidsskrift og Nyt Tidsskrift för Physik og Kemi. Kopenhagen.
Tr.	Journal der Pharmacie von J. B. Trommsdorff. Leipzig 1794 bis 1816. 25 Bände. S. a. N. Tr.
Trans. Am. Electrochem. Soc.	Transactions of the American Electrochemical Society. Philadelphia.
Trans. Am. Inst. Met.	Transactions of the American Institute of Metals. Depew, N. Y.
Trans. Am. Inst. Min. Eng.	Transactions of the American Institute of Mining-Engineers. Philadelphia.
Trans. Dubl. Soc.	Scientific Transactions of the Royal Dublin Society.
Trans. Faraday Soc.	Transactions of the Faraday Society. London.
Trans. Nova Scot. Inst.	Transactions of the Nova Scotian Institute of Science. Halifax.
Trans. N. Y. Acad.	Transactions of the New York Academy of Science. New York.
Trans. Proc. Can.	Transactions and Proceedings of the Royal Society of Canada. Ottawa, Ont.
Trans. Roy. Can.	Transactions of the Royal Canadian Institute. Toronto.
Trans. Roy. Soc.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London.
Trans. Roy. Soc. Edinb.	Transactions of the Royal Society of Edinburgh.
Upsala Årsskr.	Upsala Universitets Årsskrift.
Upsala Förh.	Upsala Läkareförenings Förhandlingar.
U. St. Geol. Surv. Bull.	Vom United States Geological Survey in Washington herausgegebene mit fortlaufenden Nummern bezeichnete Bulletins.
Verh. d. physik. Ges.	Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft. Berlin. Fortsetzung von Verh. physik. Ges. Berlin.
Verh. geol. Reichsanst.	Verhandlungen der K. K. Geologischen Reichsanstalt. Wien.
Verh. Ges. Naturf.	Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte. Leipzig.
Verh. physik. Ges.	Verhandlungen der physikal. Gesellschaft in Berlin, 1882 bis 1892. S. a. Verh. d. physik. Ges.
Verh. russ. min. Ges.	Verhandlungen der russisch-kaiserlichen mineralogischen Gesellschaft zu St. Petersburg.

Verh. Ver. Gewerbfl.	Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes. Berlin.
Verh. Ver. Heidelb.	Verhandlungen des naturhistorisch-medizinischen Vereins zu Heidelberg.
Verh. Ver. Rheinl.	Verhandlungen des naturhistorischen Vereins der preußischen Rheinlande und Westfalens. Bonn.
Verh. Würzb.	Verhandlungen der physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg.
Verslag Akad. Amst.	Verslag van de gewone vergadering der Wis- en Natuurkundige Afdeeling, Koninklyke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.
Veröff. Gesundh.	Veröffentlichungen des kaiserlichen Gesundheitsamtes Berlin.
Vidensk. Selsk. Forh.	Forhandlinger i Videnskabs-Selskabet. Kristiania.
Viertelj. Chem. Nahrungsm.	Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungs- und Genußmittel. Vorläufer von Z. Unters. Nahr.-Genußm.
Viertelj. prakt. Pharm.	Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie. München.
Viertelj. Zürich	Siehe Züricher Vierteljahrsschr.
Wagners Jahresber.	Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie. Herausgegeben von WAGNER, später von FERD. FISCHER; seit dem 57. Jahrgange (für 1911) bearbeitet von P. F. SCHMIDT u. B. RASSOW. Leipzig. S. a. Techn. J. B.
Wchschr. Brau.	Wochenschrift für Brauerei. Berlin.
Wied. Ann.	Annalen der Physik und Chemie (WIEDEMANN). Fortsetzung von Pogg. Seit 1900 Ann. Phys.
Wied. Ann. Beibl.	Beiblätter zu WIEDEMANN's Annalen. Leipzig.
Wien. Anz.	Siehe Anz. Wien. Akad.
Z. anal. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie. Wiesbaden.
Z. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie. Berlin. Leipzig.
Z. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische Chemie. Hamburg Leipzig.
Z. Apparatenk.	Zeitschrift für chemische Apparatenkunde. Berlin.
Z. Baln.	Zeitschrift für Balneologie, Klimatologie und Kurorthygiene.
Z. Bel.	Zeitschrift für Beleuchtungswesen, Heiz- und Lüftungstechnik. Berlin.
Z. B. H. Sal.	Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinen-Wesen in dem Preußischen Staate. Berlin.
Z. Biol.	Zeitschrift für Biologie. München.
Z. Calciumcarb.	Zeitschrift für Calciumcarbid-Fabrikation, Acetylen- und Kleinbeleuchtung. Berlin. Jetzt Carbid.
Z. Chem.	Kritische Zeitschrift für Chemie, Physik und Mathematik (von 1858 bis 1862); dann (von 1863 bis 1864) „Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, Archiv und kritisches Journal". Neue Folge [2] als „Zeitschrift für Chemie". Leipzig 1865 bis 1871, 7 Bände.
Z. Chem. Ind.	Zeitschrift für Chemische Industrie.
Z. Chem. Ind. Koll.	Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide. Dresden. Vom 13. Jahrgange (1913) ab: Kolloid-Z.
Z. compr. fl. Gase.	Zeitschrift für komprimierte u. flüssige Gase. Weimar.
Z. d. Geol. Ges.	Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft. Berlin.
Z. Elektrochem.	Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie. Halle. — I. Jahrg. (1894 bis 1895) unter dem Titel: Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie.

Z. Elektrot.	Zeitschrift für Elektrotechnik. Wien.
Z. exp. Path.	Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie. Berlin.
Z. ges. Brauw.	Zeitschrift für das gesamte Brauwesen. München und Leipzig.
Z. ges. Kohlens.	Zeitschrift für die gesamte Kohlensäureindustrie.
Z. ges. Naturw.	Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften. Halle. Berlin. Jetzt Z. Naturw.
Z. ges. Schieß.	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen. München.
Z. Hyg.	Zeitschrift für Hygiene. Leipzig.
Z. Instrum.	Zeitschrift für Instrumentenkunde. Berlin.
Z. klin. Med.	Zeitschrift für klinische Medizin. Berlin.
Z. Kryst.	Zeitschrift f. Krystallographie u. Mineralogie. Leipzig.
Z. Mikr.	Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie. Leipzig.
Z. Naturw.	Zeitschrift für Naturwissenschaften. Organ des naturwissenschaftlichen Vereins für Sachsen-Thüringen zu Halle a. S. Leipzig. [S. a. Z. ges. Naturw.]
Z. öffentl. Chem.	Zeitschrift für öffentliche Chemie. Plauen.
Z. österr. Ap.-Ver.	Zeitschrift des allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins. Wien.
Z. Pharm.	Zeitschrift für Pharmacie. Bis 1860. Leipzig.
Z. Physik.	Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften. Wien 1832 bis 1840, 7 Bände.
Z. physik. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre. Leipzig.
Z. physik.-chem. Unterr.	Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht. Berlin.
Z. physiol. Chem.	Zeitschrift für physiologische Chemie. Straßburg, Berlin.
Z. prakt. Geol.	Zeitschrift für praktische Geologie. Berlin.
Z. Rübenz.	Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie.
Z. Spiritusind.	Zeitschrift für Spiritusindustrie. Berlin.
Züricher Vierteljahrsschr.	Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich. Von 1856 ab jährlich ein Band.
Z. Unters. Nahr.-Genußm.	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände. Berlin.
Z. Ver. d. Ing.	Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure. Berlin.
Z. Ver. Zuckerind.	Zeitschrift des Vereins [für die Rübenzucker-Industrie im Zollverein (später im Deutschen Reich)] der deutschen Zuckerindustrie. Berlin.
Z. wiss. Phot.	Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie. Leipzig.
Z. Zucker. Böhm.	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Prag.

B. Andere Abkürzungen.

A. Alkohol.
a. a. O. am angeführten Orte.
abs. absolut.
Ae. Aether (Aethyläther).
Aeq. Aequivalent, Aequivalente. — äq. äquivalent.
äth. ätherisch.
alkal. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
Am. P. Amerikanisches Patent.
At. Atom, -e.
Atm. Atmosphäre.
B. Bildung.
ber. berechnet.
Best. Bestimmung.
Bzl. Benzol.
ca. circa.
D. Dichte (Spez. Gewicht).
$D.^{16}$ Spez. Gew. bei 16°.
$D.^{20}_{4}$ Spez. Gew. bei 20°. bezogen auf W. von 4°.
D_{qdm} Stromdichte auf 1 qdm Elektodenfläche.
DD. Dampfdichte.
DE. Dielektrizitätskonstante.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
dest. destilliert, destillieren.
D. R.-P. Deutsches Reichs-Patent.
Einw. Einwirkung.
EMK. Elektromotorische Kraft.
Engl. P. Englisches Patent.
Entw. Entwicklung.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
fl. flüssig.
Franz. P. FranzösischesPatent.
gef. gefunden.
gel. gelöst.
geschm. geschmolzen.
Gew. Gewicht.
Ggw. Gegenwart.
h. heiß.
Herst. Herstellung.
k. kalt.
K. elektr. Dissoziations-Konst.
Kp. Siedepunkt.
Kp_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
konz. konzentriert.
Konz. Konzentration, -ieren.
korr. korrigiert.
krist. kristallisiert.
l. löslich.
ll. leichtlöslich.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
mkr. mikroskopisch.
Mol. Molekül, -e.
mol. molar, molekular.
Mol.-Gew. Molekulargewicht.
Mol.-Refr. Molekularrefraktion.
n. normal. (Z. B. n.H_2SO_4.]
N- an Stickstoff gebunden.
Nd. Niederschlag.
O. Ohm.
Prod. Produkt.
% Prozent, wenn nicht anders angegeben: Gewichtsprozent.
‰ Promille.
%ig prozentig.
‰ig promillig.
Rk. Reaktion.
s. siehe.
s. a. siehe auch.
schm. schmelzen, schmelzend, schmilzt.
Schmp. Schmelzpunkt.
sd. sieden, siedend, siedet.
Sdp. Siedepunkt.
sll. sehr leicht löslich.
spez. spezifisch.
spez. Gew. spezifisches Gewicht.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
T. Gewichts-Teil, -Teile.
Temp. Temperatur.
u. Mk. unter dem Mikroskop.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
V. Vorkommen.
Verb. Verbindung.
Verd. Verdünnung, Verdünnen.
verd. verdünnt, verdünnen.
Verf. Verfahren.
Vers. Versuch.
vgl. vergleiche.
vgl. a. vergleiche auch.
Vol. Volumen, Volumina.
W. Wasser.
w. warm.
wl. wenig (schwer) löslich.
Wrkg. Wirkung.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzen, zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zll. ziemlich leicht löslich.
Zus. Zusammensetzung.
zwl. ziemlich schwer löslich.

Durch Verdopplung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B.: Lsgg. Lösungen, Ndd. Niederschläge. Die Verdopplung unterbleibt bei At., Mol., Vol.

Inhalt

der dritten Abteilung des fünften Bandes.

Platin und Verbindungen.

Platiake.

Allgemeines.

I. Einkernige Platinamminsalze.

Ia. Platoamminsalze.

Ia,1. Pentamminplatosalze.

Ia,2. Tetramminplatosalze.

I^b. Platiniamminsalze.

$I^{b,1}$. Hexamminplatinisalze.

$I^{b,2}$. Tetramminplatinisalze.

Platin und Kalium.

Platin und Rubidium.

Platin und Cäsium.

Platin und Lithium.

Platin und Natrium.

Platin und Magnesium.

Platin und Beryllium.

Platin und Aluminium.

Platin und Titan.

Platin und Silicium.

Platin und Chrom.

Platin und Wolfram.

Platin und Molybdän.

Platin und Uran.

Platin und Radium.

Platin und Vanadin.

Platin und Eisen.

Platin und Nickel.

Platin und Kobalt.

PLATIN.

Ueber das Platin und die Platinmetalle im allgemeinen erschienene Bücher und Druckschriften.

Graf von Sickingen. *Versuche über die Platina. Mannheim* 1782.
Von Engelhardt, M. *Die Gold- und Platinlagerstätten des Ural. Riga* 1829.
Zeise, W. C. *Om Platinchloridet. Kopenhagen* 1830.
Döbereiner, J. W. *Zur Chemie des Platins in wissenschaftlicher und technischer Beziehung. Stuttgart* 1836.
Hoefer, F. *Observations et recherches expérimentales sur le platine. Paris* 1841.
Claus, C. *Chemische Untersuchung des Uralplatins und des neuen Metalls Ruthenium. Casan* 1844. [Russisch.]
Claus, C. *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat* 1854.
Chydenius. *Om anilins inverkan på platinachlorur och svafvelsyrlig Platinaoxydul. Helsingfors* 1859.
Jacobi, M. H. *Sur le platine et son emploi comme monnaie. St. Pétersbourg* 1860.
Martius, C. A. *Ueber die Cyanverbindungen der Platinmetalle. Dissert. Göttingen* 1860.
Lang, J. *Om några nya Platinoxydulföreningar. Upsala* 1861.
H. Sainte-Claire Deville u. Debray. *Das Platin und die dasselbe begleitenden Metalle.* Aus dem Französischen von Chr. H. Schmidt. *Quedlinburg* 1861.
Glaser. *Ueber Abscheidung des reinen Platins und Iridiums. Dorpat* 1869.
Toczynski, F. *Ueber die Platincyanide und Tartrate des Berylliums. Dorpat* 1871.
Holst, N. O. *Bidrag til Kännedommen om Platinas Cyanföreningar. Lund* 1874.
Kopfer, F. *Das Platin als Sauerstoffüberträger bei der Elementaranalyse der Kohlenstoffverbindungen. Dissert. Tübingen* (*Wiesbaden*) 1877.
Gerdes, B. *Ueber die bei Elektrolyse des carbaminsauren und kohlensauren Ammons mit Wechselströmen und Platinelektroden entstehenden Platinbasen. Dissert. Leipzig* 1882.
Wilm, Th. *Zur Chemie der Platinmetalle. Magister Abhandl. Dorpat* (*St. Petersburg*) 1882.
Claus, C. *Fragment einer Monographie des Platins und der Platinmetalle* (1865 bis 1883). *St. Petersburg* 1883.
Enebuske, C. *Om platinas methylsulfinbaser. Dissert. Lund* 1885.
Hedin, S. G. *Om pyridinens platinabaser. Dissert. Lund* 1885.
Rudelius, C. *Platinapropylsulfinföreningar. Dissert. Lund* 1885.
Alexander, H. *Ueber hydroxylaminhaltige Platinbasen. Dissert. Königsberg* 1887.
Söderbaum. *Studier öfver platooxalylföreningar. Upsala* 1888.
Hoffmann, F. *Hydroxylaminhaltige Platinbasen. Dissert. Königsberg* 1889.
Kellner, C. *Ueber eine Absorptionserscheinung in einigen sehr verdünnten wässrigen Säuren und Alkalilösungen bei Gegenwart von Platinmohr. Dissert. Straßburg* 1895.
Harbeck, E. J. *I.., II.., III. Ueber die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Platin und Palladium. Dissert. Bern* 1897.
Klein, K. R. *Ueber die Depolarisation von Quecksilber- und Platin-Elektroden. Dissert. Freiburg* 1897.
Breithaupt, G. *Ueber das optische Verhalten eingebrannter Gold- und Platinschichten. Dissert. Straßburg* 1898.
Grebe, E. *Ueber eine eigentümliche Klasse von Verbindungen der Platoso- und Platinioxalsäure. Dissert. Zürich* (*München*) 1898.
Howe, J. L. *Bibliography of the Metals of the Platinum Group. Washington* 1898.
Petrén, Jak. *Om Platinaäthylselenföreningar. Lund* 1898.
Saytzeff, A. *Die Platinlagerstätten am Ural. Tomsk* 1898.
Klien, A. R. *Ueber die Bindefestigkeit der negativen Reste in den Kobalt-, Chrom- und Platinammoniaken, . . . Dissert. Zürich* 1899.

Von der Ropp, A. *Eine Untersuchung über die Oxydation des Platins durch Salpetersäure, wenn seine Legierungen mit Silber und andern Metallen mit dieser Säure behandelt werden, und über die Löslichkeit der entstandenen Platinverbindungen in Wasser, Salzsäure, schwefliger Säure und anderen Lösungsmitteln. Eine neue Methode zur Trennung des Platins von Gold und den Platinmetallen. Dissert. Berlin* **1900**.
Wolffram, H. *Ueber äthylaminhaltige Platinbasen. Dissert. Königsberg* **1900**.
Schönherr, P. *Beiträge zur Kenntnis der Polarisationskapazität des blanken Platins bei Wechselstrom. Dissert. Berlin* **1901**.
Wöhler, L. *Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins. Habilitationsschrift. Karlsruhe* **1901**.
Perret, A. *Or, Argent et Platine. Paris* **1902**.
Spiess, H. *Ueber die Jodometrie von Gold und Platin. Dissert. Freiburg* **1902**.
Von Köppen, K. *Bildungsgeschwindigkeit und Dissoziation von SO_3 bei Anwesenheit von Platin. Dissert. Braunschweig (Halle a. S.)* **1903**.
Krug, C. *Die Platinkupferlegierungen, ihre Herstellung und ihr chemisches Verhalten. Dissert. Leipzig (Berlin)* **1903**.
Ruer, R. *Ueber die elektrolytische Auflösung von Platin mittels Wechselströmen. Dissert. Göttingen* **1903**.
Zunft, F. *Studien über die Wirkung des Platins. Dissert. Greifswald* **1903**.
Amberger, C. *Ueber kolloidale Metalle der Platingruppe. Dissert. Erlangen* **1904**.
d'Hubert, E. *Les Métaux précieux, mercure, argent, or, platine. Paris* **1904**.
Hussak, E. *Ueber das Vorkommen von Palladium und Platin in Brasilien. Wien* **1904**.
Larisch, P. *Ueber die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Anzahl der Ionen bei den Kobalt-, Chrom-, Rhodium-, Iridium- und Platin-Ammoniaken. Dissert. Zürich* **1904**.
Westhaver, J. B. *Ueber das Verhalten von Anoden aus Iridium, Platin und Rhodium bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure. Dissert. Leipzig* **1905**.
Teletoff, J. *Katalytische Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. Vergleich der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds an Platinblechen mit der Kolloidkatalyse. Dissert. Heidelberg* **1906**.
Cario, F. *Ueber das Verhalten von Helium in Platiniridiumgefäßen bei hohen Temperaturen. Dissert. Halle* **1907**.
Doerinkel, Fr. *Ueber einige Platinlegierungen. Dissert. Göttingen* **1907**.
Schlett, W. *Ueber die Aenderung der Dichte und spezifischen Wärme bei Platin und Nickel durch Bearbeitung und über Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme derselben. Dissert. Marburg* **1907**.
Strengers, T. *De explosieve Platinametalen. Utrecht* **1907**.
Fischer, E. u. Wrede, F. *Ueber die Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen mit Benutzung des Platinwiderstandsthermometers. Berlin* **1908**.
Gerum, J. *Katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. Dissert. Erlangen* **1908**.
Jablczynski, K. *Zur Kenntnis der Katalyse in heterogenen Systemen. Die Zersetzung des Chromchlorürs an Platinblech. Dissert. Freiburg (Schweiz)* **1908**.
Lauber, E. R. *Ueber Formierungspunkte an Blei- und Platinelektroden. Ein Beitrag zur Lehre von der Polarisation und der Reversibilität der galvanischen Elemente. Dissert. Zürich* **1908**.
Spielmann, P. E. *Ueber das elektromotorische Verhalten der Platinverbindungen. Dissert. Bern* **1908**.
Denham, H. G. *Zur Kenntnis der Katalyse in heterogenen Systemen. Die Zersetzung der Titansalze an Platin. Dissert. Heidelberg* **1909**.
Finke, W. *Magnetische Messungen an Platinmetallen und monoklinen Kristallen usw. Dissert. Göttingen* **1909**.
Maisch, K. *Studien über Platinmetalle. Dissert. Erlangen* **1909**.
Martin, F. *Vier Oxydationsstufen des Platins. Dissert. Karlsruhe* **1909**.
Mc Bain, J. W. *Zur Kenntnis der Katalyse in heterogenen Systemen. Die Zersetzung des Chromochlorürs mit kolloidalem Platin. Dissert. Heidelberg* **1909**.
Pfleiderer, G. *Die Sauerstoffentwicklung bei der Salzsäureelektrolyse mit Platinanode. Dissert. Berlin* **1909**.
Rose, T. K. *The precious Metals, comprising Gold, Silver and Platinum. London* **1909**.
Schurigin, M. F. *Die Einwirkung von Phosphorhalogeniden auf die Metalle der Platingruppe. Dissert. Greifswald* **1909**.
Bauriedel, F. *Untersuchungen über das Platin. Hexabromoplatineate organischer Ammoniumbasen. Dissert. Erlangen (Nürnberg)* **1910**.
Hartmann, W. *Katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. Dissert. Erlangen* **1910**.

Heymann, H. *Beiträge zur Kenntnis heterogener Reaktionen. Bestimmungen von Reaktionsgeschwindigkeiten. A. Platinkatalyse des H_2O_2. . . . Dissert. Berlin* **1911**.
Holtz, H. C. *La composition des principaux minerais de Platine de l'Oural. Dissert. Genf* **1911**.
Industrie des Métaux Précieux: *L'Argent et les Métaux de la mine de Platine. Paris* **1911**.
Von Müller, L. *Zur Kenntnis der Platinmetalle. Dissert. Erlangen* **1912**.
Schulz, F. *Ueber das Atomgewicht des Platins. Dissert. Erlangen* **1912**.
Schwarz, A. *Ueber die katalytische Hydrogenisation ungesättigter Verbindungen durch kolloidales Platin . . . . Dissert. Erlangen* **1912**.
Neundlinger, K. *Katalyse des Hydrazins durch Platinmohr. Dissert. Erlangen* **1913**.
Windisch, E. *Ueber die Hydrogenisation ungesättigter organischer Verbindungen durch Platin- und Palladiumwasserstoff . . . . Dissert. Erlangen* **1913**.

Das Metall.

Uebersicht: I. Name, S. 3. — II. Geschichte, S. 3. — III. Vorkommen, S. 4. — IV. Darstellung, S. 23. — V. Formen des Platins, S. 48. — VI. Eigenschaften, S. 67. — Einzelübersichten, so weit nötig, im Text.

I. Name. — Pt war zuerst unter dem Namen „weißes Gold" [aurum album, T. Scheffer (*Abh. schwed. Akad. Wiss.* **14**, (1755) 275)] bekannt. F. Hoefer (*Hist. Chim., Paris* **1869**, II, 360). Es wurde auch mit „Pinto" [nach dem südamerikanischen Flusse, in dem es zuerst gef. wurde] oder „Juan blanco" bezeichnet. W. Lewis (*Phil. Trans.* **48**, (1754/55) 638). Die Benennung als „siebentes Metall" und „Platina vom Pinto" findet sich bei Scheffer 1752. Der jetzige Name stammt von dem spanischen plata (Silber), dessen Diminutivform er ist. Hoefer. Nicht wegen des geringen Wertes, sondern nur mit Bezug auf die silberweiße Farbe kam das Diminutivum auf. Uricochoea (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **19**, (1855) 366). Hausmann (*Miner.* **1813**, I, 97) unterschied „gediegnes Platin" (nichtmagnetisch) aus Brasilien, nur mit etwas Au, von „Polyxen" (von πολύς und ξένος wegen der vielen noch darin vorkommenden Elemente, besonders auch Fe). Breithaupt (*Char. Min.-Syst.* **1832**, 256) nannte das magnetische Pt „siderisches" oder „Eisen-Platin". — Wurde in Borneo, wo es zusammen mit Au vorkommt, verächtlich „mas kodokh", Froschgold, genannt. S. Müller bei Bleekerode (*Pogg.* **103**, (1858) 657).

II. Geschichte. — An einem zu Theben gef. Metallkästchen befanden sich Verzierungen, die zum Teil aus Pt bestanden. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [7] **23**, (1901) 20). Das Elektron der Alten war Platin, Cortinovis (*Opuscoli scelti sulle scienze, Mailand* **1790**; *Ann. Chim.* **12**, (1792) 59); jedenfalls das von Pausanias erwähnte Elektron. J. S. Schweigger (*J. prakt. Chem.* **34**, (1845) 385). Unter dem Namen „plumbum candidum" wird Pt bereits von Plinius beschrieben. C. de Paravey (*Compt. rend.* **31**, (1850) 179); Hoefer. Es ist kein zureichender Grund vorhanden, den Alten die Kenntnis des Pt zuzuschreiben. Die Bezeichnungen plumbum candidum, κασσίτερος, ἤλεκτρον und χρυσὸς λευκός sind nicht synonyme Bezeichnungen für dasselbe Metall (Pt) gewesen. E. L. Schubarth (*Pogg.* **65**, (1845) 621). — Das Metall scheint zuerst von Scaliger († 1558) in den Bergwerken Daciens, in welcher Gegend sich Pt findet, beobachtet zu sein. Er beschreibt nämlich ein Metall, das weder durch Feuer noch durch „spanische Künste" fl. gemacht werden könne. H. E. Roscoe u. C. Schorlemmer (*Ausführl. Lehrb. Chem.*, 2. Aufl., *Braunschweig* **1888/89**, II, 787). — War den böhmischen Jesuiten gegen Ende des 17ten Jahrhunderts bekannt (zufolge einer Stelle in Balbin's Geschichte von Böhmen). Scherer (*Scher. J.* **6**, (1801) 633). — Wurde in Amerika von den Spaniern entdeckt, die es als eine besondere Art Ag ansahen. Die Einführung in Europa datiert von 1740. Obwohl man es schon lange vorher kannte, benutzte man es nicht. Die Beamten der spanischen Regierung wurden sogar angehalten, es ins Meer zu werfen, um seine Benutzung zur Verfälschung des Goldes zu verhindern. Hoefer. Im Jahre 1735 wurde das Metall von Don Antonio de Ulloa (*Relacion historica del viage a la America Meridional, Madrid* **1748**, I, 606; *Voyage histor. de l'Amér.* **1752**, II, 371) nach Europa gebracht. Als Fundorte wurden angegeben Choco in Peru und andere. Ein großes Stück geschm. Erz soll von den Eingeborenen göttliche Verehrung genossen haben. Wm. Watson (*Phil. Trans.* **46**, (1750) 584) teilt einen Brief von W. Brownrigg mit, in dem dieser über ein weißes silberähnliches Metall berichtet, von dem er 1741 durch den Metallurgen Wood aus Jamaica (das Erz stammte aus St. Fe in Carthagena (Neu-Spanien)) Kenntnis erhalten habe. Er macht gleichzeitig Angaben über einige Eigenschaften. Von dem schwedischen Berg-Assessor Rudenthael wurde Pt im Jahre 1745

aus Madrid nach Stockholm gebracht. C. CLAUS (*Fragment einer Monogr. des Pt u. der Pt-Metalle, Petersburg* **1883**, 2). — Das V. des Pt im Ural wurde 1822 entdeckt. CLAUS (*a. a. O.*, 6). Es wurde in Rußland zuerst 1819 im Bezirk der Hütte von Newjansk entdeckt. A. KÖPPEN (*Russ. Revue* **9**, (1880) 460; *Dingl.* **255**, (1885) 489) nach A. KATTERFELD (*Berg- u. hüttenm. Ztg* **44**, 68; *C.-B.* **1885**, 367). Die Entdeckung im Ural erfolgte 1822 in den Seifenwerken von Werch-Issetsk, Newjansk, und in der Umgegend der Hütte Bilimbajewsk, dann 1824 in der Umgegend von Kuschwinsk im Revier Gorablagodatj. KOKSCHAROFF (*Mat. Miner. Russl.* **1866**, V, 190). S. hierzu N. MAMYSCHEFF (*Z. Miner.* (*Leonhard*) **1827**, 265; *Berz. J. B.* **8**, (1829) 202); KATTERFELD.

Während BUFFON das Pt für eine Legierung von Au und Fe hielt (MILLY glaubte, in dem Metall sei Hg enthalten), wurde die elementare Natur des Pt behauptet von BLONDEAU (*Obs. sur phys.* (*Rozier*) **4**, (1774) 154). — Sehr eingehende Arbeiten über das Pt wurden von W. LEWIS (*Phil. Trans.* **48**, (1754/55) 638; **50**, (1757) 148) und T. SCHEFFER (*Abh. schwed. Akad. Wissensch.* **14**, (1755) 275) veröffentlicht. Im Jahre 1764 schrieb CRONSTEDT über Platin. KERL (*Muspratts Chemie*, 4. Aufl., *Braunschweig* **1900**, VII, 255). Des weiteren waren die ersten Forscher, die über Pt arbeiteten [nach CLAUS (*a. a. O.*, 3)] im wesentlichen MARGGRAF (*Chym. Schriften, Berlin* **1761**); MACQUER mit BAUMÉ (*Mém. Acad. sci.* **1758**, 119; *Hist. Acad. sci. Paris* **1758**, 51); G. G. L. DE BUFFON (*Obs. sur Phys.* (*Rozier*) **3**, (1774) 324); T. BERGMANN (*Opuscula physico-chemica* **1780**, II, 166); GRAF SICKINGEN (*Verss. üb. die Platina, Mannheim* **1782**); L. CRELL (*Crell. Ann.* **1**, (1784) 328); T. WILLIS (*J. Phys.* **35**, (1789) 217); BERTHOLLET u. PELLETIER (*Ann. Chim.* **14**, (1792) 20) [in welcher Arbeit ein Teil der Geschichte des Pt enthalten ist]; A. VON MUSSIN PUSCHKIN (*Ann. Chim.* **24**, (1797) 205); GUYTON DE MORVEAU (*Ann. Chim.* **25**, (1798) 1); J. L. PROUST (*Ann. Chim.* **38**, (1801) 146, 225). Vgl. hierzu auch das vollständige Verzeichnis sämtlicher über das Pt (und die Pt-Metalle) publizierten Arbeiten von J. L. HOWE (*Bibliography of the Metals of the Platinum Group, Washington* **1898**). — In den Jahren 1773 bis 1774 gewann DE L'ISLE reines hämmerbares Metall. BERTHOLLET u. PELLETIER (*a. a. O.*, 24). — Der König von Spanien befahl 1778 alles gef. Pt dem königlichen Schatze zu überweisen. Doch wurde das Metall nur schlecht bezahlt; 1788 das Pfund mit 1 Dollar. (Im ganzen wurden in dem Jahre 3820 Pfund erzeugt.) Pt in Barren mit Erfolg darzustellen, versuchte als erster nicht WOLLASTON, sondern CHABANEAU 1780 (zufolge einer Notiz in *J. Mines.* **1860**, 548), wofür der König Karl III. ihm eine Pension verlieh und ihm zu Ehren eine Medaille mit der Jahreszahl 1783 aus dem Metall schlagen ließ. Die ersten Platintiegel stellte 1784 ACHARD dar, indem er das Metall mit As schmolz und die Legierung glühte und verarbeitete. In einer für Ludwig XVI. verfertigten Taschenuhr waren Achse und Zähne des Steigrades aus Platin. KERL. 1798 waren bereits Platintiegel in Anwendung. CLAUS (*a. a. O.*, 4). 1799 wurden von DUVIVIER Münzen aus Pt mit dem Bilde des ersten Konsuls hergestellt. KERL. Die Darst. des schmiedbaren Pt aus zusammengepreßtem Platinschwamm wurde von KNIGHT im Jahre 1800 gelehrt. KERL. 1828 bis 1830 wurde Pt von der russischen Regierung zur Prägung von Münzen (Imperialdukaten, Drei-, Sechs- und Zwölfrubelstücke), zu deren Annahme jedoch niemand verpflichtet war, benutzt. Diese Münzen wurden 1845 (es waren im ganzen etwa 14250 kg verprägt worden) wieder eingezogen, wodurch die jährliche Ausbeute an Metall von durchschnittlich 100 Pud jährlich auf etwa 40 Pud sank. 1858 stieg sie wieder, wegen Neuaufkommens der Prägungsabsichten, die jedoch nicht ausgeführt wurden. Darauf wurde die Platinindustrie des Landes frei gegeben. KERL.

In den Platinerzen glaubte OSANN (*Pogg.* **13**, (1828) 280; **14**, (1828) 329) drei neue Metalle entdeckt zu haben: Pluran, Polin und Ruthenium [nicht das jetzige Ru], von denen BERZELIUS das Pluran als ein Oxyd eines neuen unbekannten Metalles, das Polin und Ruthenium aber als Gemenge von SiO_2 und TiO_2, ZrO_2 und Iridiumoxyden erkannte. Die Entdeckung des Rutheniums widerrief OSANN später selbst. Das Problem des Plurans ist noch ungelöst. CLAUS (*a. a. O.*, 10). — Beiträge zur chemischen Geschichte des Pt: R. KANE (*Phil. Trans.* **132**, (1842) 275; *Phil. Mag.* [3] **21**, (1842) 50; *Pharm. C.-B.* **1844**, 737, 741; *Ann. Min.* [4] **8**, (1845) 231).

III. Vorkommen. — *Uebersicht*: A. Mineralisches Vorkommen. A¹. Gediegenes Platin. a) Geologisches, S. 4. — b) Fundorte, S. 9. — c) Eigenschaften des natürlichen Platinerzes, S. 14. — d) Platingehalt der Erzvorkommen, S. 16. — A². Sperrylith, S. 21. — B. Sonstige Vorkommen, S. 22. — C. Produktion und Preis, S. 22.

A. *Mineralisches Vorkommen.* A¹. *Gediegenes Platin.* a) *Geologisches.* — Platin findet sich primär und in Seifen. [Näheres unter β).]

α) *Genese.* — Die Platinmetalle treten als Aussonderungen in basischen Eruptivgesteinen auf, ferner als Bestandteile von, ebenfalls durch Differentiation von Eruptiv-

magma entstandenen, Nickel-Magnetkiesausscheidungen. Sie fehlen so gut wie völlig auf allen durch wss. Absatz gebildeten Lagerstätten, also auf Gängen der übrigen Metalle. Nur ausnahmsweise wird von einem V. des Pt in Spuren in einigen Ag-Au- und Cu-Erzgängen berichtet. Die Abwesenheit des Pt auf genannten Lagerstätten beruht wohl auf seiner äußert geringen Rk.-Fähigkeit. F. Beyschlag, P. Krusch u. J. H. L. Vogt (*Die Lagerstätten d. nutzbaren Miner. u. Gesteine*, *Stuttgart* **1910**, I, 156). — Aus den durch metallographische Methoden ermittelten Strukturverhältnissen von uralischem Pt ergibt sich, daß sich dieses in den Serpentin- und Olivingesteinen aus einem Schmelzfluß abgeschieden hat. R. Beck (*Leipz. Nachr.* **59**, (1907) 387; *Z. Kryst.* **47**, (1910) 172). Aus dem Auftreten der Platinmetalle im frischen Olivin und aus der Kristallisationsfolge läßt sich mit Sicherheit schließen, daß Eisenplatin und Osmiridium magmatische Erstarrungs-Prodd. sind. Aus der Vergesellschaftung mit Chromit geht hervor, daß in dem Peridotitmagma jedenfalls stellenweise winzige Gehalte von Platinmetallen auftraten, und die Chromitkomponenten einer gemeinschaftlichen magmatischen Differentiation unterworfen waren. Beyschlag, Krusch u. Vogt (*a. a. O.*, 339). Pt hat sich in chromeisenhaltigem Muttergestein, wohl erst nach der B. des Chromeisensteins abgeschieden. A. Inostranzeff (*Compt. rend.* **118**, (1894) 265). Von Kemp wurde an mehreren Geröllen (Nuggets) festgestellt, daß Chromit etwas früher auskristallisierte als Eisenplatin, das einen etwas niedrigeren Schmp. hat, und daß der Olivin erst nach dem Pt zur Ausscheidung kam. Beyschlag, Krusch u. Vogt (*a. a. O.*, 338). — Die V. von gediegenen Pt (ebenso wie das des Diskoeisens und die Chromitlagerstätten) sind durch pneumatolytische Prozesse zu erklären, wobei die Chloride des Pt, Ni, Fe, Cr eine wesentliche Rolle gespielt haben. St. Meunier (*Ber. VII. Int. Geol.-Kongr. Petersburg* **1897**, 157). — Aus Lsgg. abgesetzt zu sein scheint das brasilianische Pt vom Corrego das Lagens und das von Condado; in Condado und Conceiao an Ort und Stelle gebildet und höchst wahrscheinlich als sekundäre B. durch Zers. von Kiesen abgesetzt. E. Hussak (*Ber. Wien. Akad.* [I] **113**, (1904) 376; *Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **53**, (1905) 279; *Z. prakt. Geol.* **14**, (1906) 289; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 401). Die Absetzung des Pt aus Lsgg. erscheint infolge der Unlöslichkeit des Metalls fraglich. Ch. Bullman (*Min. Ind.* **1**, (1893) 376).

Die platinhaltigen Ablagerungen des Urals sind zum Teil diluvialen Alters. R. Beck (*Lehre von d. Erzlagerstätten*, *Berlin* **1903**, 686). Das Pt auf Borneo findet sich in Diluvial-Lagern, deren Entstehen der Wrkg. verheerender Wasserfluten zuzuschreiben ist. Schwaner bei Bleekerode (*Pogg.* **103**, (1858) 657). — Die Seifen von Nischne-Tagilsk sollen eluvial sein, d. h. dadurch entstanden, daß aus den in situ zers. Gesteinen die leichteren und weicheren Anteile durch Auswaschung fortgespült wurden, während die schwereren liegen blieben oder mit Schutt überdeckt wurden. Beyschlag, Krusch u. Vogt (*a. a. O.*, 340). Die alluvialen platinführenden Seifen von Colombia sind teils fluviatil, teil eluvial. P. Krusch (*D. Unters. u. Bewertung von Erzlagerstätten*, *Stuttgart* **1911**, 387). Die Platinlagerstätten von Colombia lassen sich in 4 Klassen sondern: Fluß-Barren, Fluß-Bänke, Kies-Ablagerungen und „Caliche“-Betten. Geologisch sind sie zu teilen in junge Fluß-Lagerstätten, Kies-Ablagerungen und „Caliche“-Lagerstätten. Die Caliche-Lagerstätten („caliche“ definiert in El Choco (Colombia) die Lagerstätten, die aus Lehm-Sand und ununterscheidbar vermengten Geschieben bestehen, und die keine Schichtungen nach D. oder Form des Materials zeigen) sind durch Gletscher gebildet und tertiären Alters. Die wahren Kies-Lagerstätten von El Choco, die von jüngerer B. als die Caliche und teilweise von ihnen abzuleiten sind, sind alte Flußbetten. (Die größten derartigen Lagerstätten liegen längs den Flüssen Tamaná, Iró und San Juan, deren jetzige Betten sich an anderer Stelle wie ihre früheren befinden). Die Fluß-Barren- und Bänke-Lagerstätten werden noch jetzt gebildet durch von den Bergen kommendes Material oder durch Veränderungen der Flußläufe. [Einzelheiten im Original.] Bullman (*Eng. Min. J.*, *2. April* **1892**; *a. a. O.*, 377). — Die Platinseifen von Bissersk sind durch Verwitterungen von Peridotiten gebildet. Karpinsky (*Fundorte nützl. Fossilien im europäisch. Rußland u. Ural [russisch]*, *Petersburg* **1881**, 20); Krassnopolsky (*Bull. com. géol. Russe* 2, (1883), *September*).

β) Muttergestein und begleitende Mineralien. *β[1]) Allgemeines.* — Pt ist an Olivinfels bzw. Serpentin gebunden und findet sich in Plagioklasgesteinen höchstens in minimalen Mengen. Sämtliche Nachrichten, die sich auf Pt an primärer Stätte beziehen, beruhen auf der Unters. von bereits verwittertem Gestein. Pt in Verwachsung mit frischem Olivinfels ist nicht bekannt. Doch beruht dies wohl nur darauf, daß in solchem Gestein kein Abbau stattfindet. R. Spring (*Z. prakt. Geol.* **13**, 49; *C.-B.* **1905**, I, 1428). Kommt nur selten in situ vor, und dann nur in sehr kleinen Mengen. So fand es Vauquelin in silberhaltigem Fahlerz von Guadalcañal (Spanien) und Pond in Neu-Seeland in einer Quarzader. Doch wurden beide Angaben in der Folge nicht bestätigt. Die zweifellosen V. des Pt in situ sind die von Rußland, Brasilien, Neusüdwales, Canada und Colombia. Bullman (*Min. Ind.* **1**, (1893) 376). Das Muttergestein des Eisenplatins und der dieses begleitenden verwandten Metalle muß in den meisten Fällen ein Peridotit sein. Das Eisenplatin tritt in engster Vergesellschaftung mit Chromit oder den Chromeisenlagerstätten

auf. G. Rose bei Beyschlag, Krusch u. Vogt (*a. a. O.*, 339). Die Platinseifen des Ural, die Seifen am Tulameenflusse im südwestlichen Teile von Brit. Columbien und an andern Stellen treten entweder in den Gebieten frischer oder serpentinisierter Peridotitgesteine oder in Flüssen auf, die aus derartigen Eruptivfeldern kommen. Das Eisenplatin ist in den Geröllen (Nuggets) teilweise mit Chromit, seltener mit teils frischem, teils zers. Olivin, ausnahmsweise mit Pyroxen verwachsen. Bisweilen kommt es auch mit Osmiridium und Au vergesellschaftet vor. Die Platinmetalle finden sich gelegentlich in kleinen Mengen auch in anderen Gesteinen als basischen Eruptivgesteinen und auf den Lagerstätten anderer Erze. Besonders auffällig ist das V. von etwas Pt in der Asche einer gasreichen Kohle Australiens. Beyschlag, Krusch u. Vogt (*a. a. O.*, 338, 340). — Ueber die Existenz von Cr in Platinerz: C. C. (*Ann. Phil.* 22, (1823) 198). — S. a. J. S. Newberry (*School Min.* **1**, (1880) 87).

β^2) *Lagerstätten des Ural.* — Die Platinseifen des Ural finden sich in den alten aus einer Zeit stärkerer Erosion herrührenden Geröllablagerungen längs Bach- und Flußläufen. Die Alluvionen selbst liegen unter einer Schicht von Sand, Lehm, Humus oder auch Torf und erfüllen auf größere Breite hin das ältere, breitere und tiefere Bett der jetzigen Wasserläufe. Das Pt und das damit gewöhnlich auftretende Au sind meist in der Tiefe der Seifen, unmittelbar über dem Felsgrund und in dessen Unebenheiten angereichert. Seltener sind zwei übereinander folgende edle Schichten zu beobachten. Die höheren Geschiebeschichten (Retschniks) enthalten meist nur Spuren von Edelmetall. Der über dem Retschnik liegende trübe Thon wird in seltenen Fällen bis zu 20 m, gewöhnlich höchstens 5 bis 6 m, die eigentliche Pt-Schicht 0.8 bis 1.5 m mächtig. Stets wird das Pt von Chromit und Magnetit begleitet. Au übertrifft bisweilen das Pt an Menge, fehlt aber auch völlig. Diamant ist äußerst selten. Zinnober tritt gelegentlich zufällig auf. Sehr gewöhnlich sind die rauhen oder eckigen Pt-Gerölle mit Chromit umwachsen. Die Größe der Geschiebe wechselt sehr. A. Bergeat (u. A. W. Stelzner) (*Die Erzlagerstätten, Leipzig* **1905**, 1285). — Pt findet sich am Westabhange des Ural, teils im aufgeschwemmten Lande, teils in Grünstein und Serpentin eingesprengt. G. Rose (*Pogg.* **31**, (1834) 673). Es kommt im Ural neben Körnchen und Kristallen von Chromit in einem aus Serpentin, Olivin und diallagartigem Augit gebildeten Gestein vor. Die Beziehungen zwischen Chromit und Pt sind dabei die innigsten: Letzteres bildet bisweilen eckig zackige Durchwachsungen in ersterem. G. A. Daubrée (*Compt. rend.* **80**, (1875) 707; *N. Jahrb. Miner.* 1875, 540). Im Ural kommt Pt im Serpentin und Peridot vor. Es stammt dort, da sich die größten Mengen an den Stellen finden, wo die Lager auf einer Serpentinformation ruhen, wohl aus diesem Gestein. In Tagilsk und Bissersk ist die platinhaltige Lagerstätte vollständig durch Serpentingesteine verbunden, während die platinführenden Stellen Californiens stets in großer Nähe von Serpentin liegen, in dem das Metall aber dort noch nicht gef. wurde. Bullman (*a. a. O.*, 376). Auf den Seifen von Nischne-Tagilsk kommt Pt fast nur in Serpentingeröllen, häufig mit Chromit verwachsen, vor, bisweilen auch in Serpentin eingewachsen. G. Rose (*Reise nach dem Ural*, **1837**, I, 325 bis 334; **1842**, II, 389). Pt (mit deutlichen hexaedrischen Flächen) wurde zusammen mit Chromit in gelbem Serpentin auch beobachtet von Cotta u. Breithaupt (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **19**, (1860) 495). Am Solowieff-Berge ist das Muttergestein des Pt ein Dunit. Das Metall wurde in einem $^1/_3$ m breiten Nest von Chromit, begleitet von etwas Serpentin und Dolomit, nachgewiesen. Die Pt-Körner sind schon dem bloßen Auge sichtbar; außerdem ließ sich im Chromit noch ein unsichtbarer Pt-Gehalt von 0.0107 % feststellen. A. Inostranzeff (*Soc. Nat. St. Pétersb., Sect. Géol. Min.* 22, (1893) 17; **23**, (1894) 1; *Compt. rend.* **116**, (1893) 155; **118**, (1894) 264; *Z. Kryst.* **24**, (1895) 514; **25**, (1896) 575). Stufen von dieser Lagerstätte, und zwar Chromeisenstein mit anhaftendem Talk, Serpentin und deutlich unterscheidbaren Platinkörnern, sowie zers. Serpentin mit Chromit und ein feinkörniges dunkelgrünes Olivingestein (aus Olivin- und Serpentinkörnern zusammengesetzt) untersuchte J. W. Muschketoff (*Verh. russ. miner. Ges.* **29**, (1892) 229; *Z. Kryst.* **24**, (1895) 505). Schon 1875 fand in peridotischem Gestein von Nischne-Tagilsk Einsprenglinge von Platin Daubrée (*Compt rend.* **116**, 156; *C.-B.* **1893** I, 623). Im Kreise Bissersk kommt das Pt zuweilen verwachsen mit Chromit vor. In der Seife an der Kamjonuschka ist die Pt führende Stelle großenteils nur die äußere, stark verwitterte Kruste des Peridotits. Karpinsky; Krassnopolsky. In Olivingabbros wurde primäres Pt im Flußgebiet der Tschusowaja nachgewiesen. Helmhacker (*Z. prakt. Geol.* **1**, (1893) 87). In etwas serpentinisiertem Olivinfels (Dunit), der zugleich Chromeisennester enthielt, findet sich Pt auf primärer Lagerstätte im Gebiet Gorablagodatj (an einer Stelle des Solowieff-Gebirges) (93 bis 110 g feiner Pt-Staub auf 1 t Gestein). Ueber andere Funde von gediegenem Pt im Olivinfels berichtet S. Conradi bei Beck (*Lehre von d. Erzlagerstätten*, 3. Aufl., **1909**); Beyschlag, Krusch u. Vogt (*a. a. O.*, 339). Das Muttergestein des Pt im Ural sind Dunite. L. Duparc [Literatur s. S. 7]. Auch das Pt der aus Blöcken unterdevonischen dolomitischen Kalks mit einem thonigen Bindemittel bestehenden Alluvionen gewisser seitlicher Zuflüsse der Koswa (Nordural) rührt nicht aus zerstörtem Devon her, sondern

aus den Dunitmassiven, welche die Koswa abtrug, als sie höher als jetzt floß. Später zerstörte der Fluß seine alten Ablagerungen zum Teil wieder und wusch sich in das Unterdevon ein, wobei die spaltenreichen Dolomite wie Siebe wirkten und das Pt zurückhielten. DUPARC (*Compt. rend.* **156**, 411; *C.-B.* **1913** I, 1457). Als Muttergestein des Pt im Ural ist ein chromitreiches Olivingestein anzusehen, das auch tatsächlich als platinführend im Ural aufgefunden wurde. E. HUSSAK (*Z. prakt. Geol.* **14**, (1906) 285). Chemische Zus. und petrographische Gleichartigkeit der den Dunit in den Platinlagerstätten des Urals begleitenden Gesteine (Gabbros und Gabbrodiorite): L. DUPARC u. P. PAMFIL (*Bull. soc. franç. minér.* **33**, (1910) 347; *C.-B.* **1911** I, 1006). Ueber das V. von Pt im Dunit vom Ural s. a. S. PIÑA Y RUBIES (*Soc. españ. de Fis. y Quim. 6. November* **1911**; *Chem. Ztg.* **36**, (1912) 17); DUPARC u. PIÑA Y RUBIES (*Bull. soc. franç. minér.* **36**, 20; *C.-B.* **1913**, II, 988). Die Gegend der Platinseifen des Solowieff-Gebirges besteht aus Gabbro, Diorit, Serpentin und einem gneisartig gepreßten Syenit, die von den devonischen Kalken bedeckt werden. BEYSCHLAG, KRUSCH u. VOGT (*a. a. O.*, 340). Das Hauptgestein der Pt führenden Gegend im nördlichsten Ural zwischen $60^1/_2{}^0$ und 65^0 nördl. Breite bilden kristallinisch körnige und dabei geschichtete Syenitgneise. FEODOROFF (*Miner. Mitt.* [2] **14**, (1894) 89). — Pt findet sich im Ural auch im Porphyr. M. VON ENGELHARDT (*Die Gold- und Platin-Lagerstätten des Ural, Riga* **1828**, 30; *Pogg.* **20**, (1830) 532). Dieses V. (Dioritporphyr von Laja) ist sehr zweifelhaft. G. ROSE (*Reise nach d. Ural*, **1837**, I, 339; **1842**, II, 390). Als Muttergesteine des Pt im Ural kommen auch Porphyrite, Gabbrodiorite und Syenitgneise in Betracht. In gewissen Platinseifen besteht die Hauptmasse der Gerölle aus solchen Gesteinen. SAYTZEFF (*Die Pt-Lagerstätten am Ural, Tomsk* **1898**, 71; *N. Jahrb. Miner.* **1899** I, 400; *C.-B.* **1899** II, 220). — Pt fand sich (0.00029 %) in einem Pyritwürfel von der Andrejeffskygrube bei Issetzk. G. KATTERFELD (*Bull. soc. oural. d'amat. sci. nat.*; *N. Jahrb. Miner.* **1907** II, 354; *C.-B.* **1908** I, 1204). — An russischem Pt von Nischne-Turinsk wurde bestätigt der Reichtum des Konzentrats an Magnetit und Chromit, das reichliche V. von Serpentinbrocken in dem gröberen Teile der Sande, der starke Magnetismus und Fe-Reichtum des gediegenen Pt und seine Verwachsung mit Chromitaggregaten. HUSSAK.

Ueber das V. des Pt im Ural s. im übrigen die folgende Literatur [zum Teil nach L. DUPARC (*Arch. phys. nat.* [4] **31**, (1911) 456)]: J. MENGE (*Z. Miner.* (*Leonard*) **2**, (1826) 245, 508; *Edinb. N. Phil. J.* **2**, (1827) 199); ERDMANN (*Contribut. à l'étude de la Russie*, **1826**, II, 132); LUBARSKY (*Min. J.* [3] **8**, (1828) 158; **11**, (1828) 125).; SIVKOFF (*Min. J.* [3] **8**, (1828) 225); A. T. KUPFFER (*Kastn. Arch.* **12**, (1827) 236); F. H. (*Pogg.* **13**, (1828) 566); J. N. FUCHS (*Schw.* **62**, (1831) 94); TEPLOFF (*Ann. Min.* [3] **8**, (1835) 5; *Ann. Chim. Phys.* **60**, (1835) 394); KOLTOWSKY (*J. Mines* **1840**, I, 227); HELMERSEN (*Reise nach dem Ural und den Kirgisensteppen*, **1841**); MUCHIN (*Soc. minér. Pétersb.* **1842**, II, 101); J. MENGE (*Schrift. Miner. Ges. Petersb.* **1**, (1842) 105); A. VON HUMBOLDT (*Ann. Min.* [4] **3**, (1843) 53; *Am. J. sci.* (*Sill.*) **46**, (1844) 212); M. LEPLAY (*Compt. rend.* **19**, (1844) 853); KOLTOWSKY (*Die Demidoff-Minen im Nischne-Tagilsk-District*, **1846**); SIR R. MURCHISON (*Geologie des russischen Europas*, **1849**, II, 113, 312): TSERRENNER (*Physikal. Geographie des Gouvernements Perm, Leipzig* **1851**); ANTIPOFF (*Min. J.* **1860**, I, 498); KOKSCHAROFF (*Matér. pour la minér. de la Russie* **1866**, V, 177); TSCHUPIN (*Geograph. u. statist. Lexik. d. Gouvern. Perm.* **1873**); A. FRENZEL (*N. Jahrb. Miner.* **1874**, 673); A. DESCLOIZEAU (*Compt. rend.* **80**, (1875) 785; *J. Chem. Soc.* **28**, (1875) 623); TERREILL (*Compt. rend.* **82**, (1878) 1116); P. V. JEREMEJEFF (*Soc. minér. Russie* **14**, (1879) 155; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 436); SAYTZEFF (*Bull. comité géol. russe* **7**, (1888) 265); KROTOFF (*Mém. comité géol. russe* **6**, (1888)); A. KRASNOPOLSKI (*Mém. comité géol. russè* **11**, (1890) 177); LAURENT (*Ann. Min.* [8] **18**, (1890) 537; *Eng. Min. J.* **53**, (1892) 430); LOSCH (*Mém. soc. minér. Russie* **27**, (1890) 440); BELONSOFF (*Min. J.* **1891**, III, 323); VON ERNST (*Bergmänn. Exkurs. durch d. Ural, Hannover* **1892**); SAYTZEFF (*Mém. comité géol. russe* **13**, (1892) 97); G. KUNZ (*X. Congress der Vereinigt. Staaten* **1892**, 341); S. MEUNIER (*Compt. rend.* **118**, (1894) 368); V. J. BOURDAKOFF u. J. M. HENDRIKOFF (*Mém. soc. natural. Oural à Ekaterimbourg* **14**, (1896) 197; *N. Jahrb. Miner.* **1897** I, 477; *C.-B.* **1897** II, 374); H. LOUIS (*Min. Ind.* **6**, (1897) 539); STAHL (*Chem. Ztg.* **21**, (1897) Nr. 40); MEUNIER (*Compt. rend. VIII. Congrès géol. intern.* **1898**, 157); HELMHACKER (*Min. Scient. Press* **1898**, *17. September*); BECK (*Z. prakt. Geol.* **6**, (1898) 24); KUNZ (*J. Franklin Inst.* **1898**, 193, 264); PURRINGTON (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **29**, (1899) 3); F. LOEWINSON-LESSING (*Trav. soc. natur. Pétersb.* **30**, (1900)); KEMP (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **193**, (1902)); L. DUPARC u. F. PEARCE (*Mém. soc. phys. Genève* **34**, (1902) 1905); L. DUPARC (*Arch. phys. nat.* [4] **15**, (1903) 287, 377); N. WYSSOTSKY (*Bull. comité géol. Russie* **22**, (1903)); W. SSAPELKIN u. M. IWANOFF (*Der Bergbau in Russland, St. Petersburg* **1903**); A. ZAWARITSKY (*Ann. Inst. mines de l'impér. Cathérine* **2**, (1909), Nr. 3); L. DUPARC (*Arch. phys. nat.* [4] **27**, (1909)); F. LOEWINSON-LESSING (*J. Inst. polyt. Pétersb.* **11**, (1909); *Labor. minér. polyt. Pétersb.* **1910**); GORBATSCHEFF (*Rev. univ. min. mét.* **1909**, 158); E. DE HAUTPICK (*Min. J.* **1910**, 963); L. DUPARC (*Arch. phys. nat.* [4] **30**, (1910) 379); L. DUPARC u. H. C. HOLTZ (*Miner. Mitt.* **1911**); L. DUPARC (*Arch. phys. nat.* [4] **31**, (1911)

211, 322, 439, 516); N. K. Wyssotsky (*Arbeit geolog. Comités Petersburg* [2] **1913**, 62); W. Wernadzky (*Beschreibende Mineralogie, Petersburg* **1913**, 2. Lieferung); Duparc (*Minéralogie technique, Genf* **1913**).

β^3) *Lagerstätten Südamerikas.* — In Brasilien findet sich Pt zusammen mit Au und Pd im Quarz und in der Jacutinga. Ch. Bullman (*Min. Ind.* **1**, (1893) 376). Es kommt nur sehr selten neben Palladiumgold in der Jacutinga eingesprengt (Gongo Socco) vor, häufiger in Au führenden Quarzgängen der kristallinischen Schiefer (Pernambuco). In Analogie mit dem uralischen V. des Pt finden sich auch an den Quellen des Rio Abaete (Minas Geraes) Olivingesteine. Die mineralischen Begleiter sind im wesentlichen Perowskit, Titanoxyd, Magnetit, Chromit, Almandin, Pyrop, ein wasserhaltiges Ba-Al-Phosphat. Völlig davon verschieden nach Art, Form und chemischer Zus. ist das V. des Pt auf der Ostseite der Serra do Espinhaço, zwischen Conceiao und Serro. Das Pt scheint sich hier auf primärer Lagerstätte zu finden und (indem es keinesfalls in genetischer Beziehung zu Olivingesteinen steht) aus den die kristallinen Schiefergesteine (Phyllite, Quarzite der Itabirit-Serie) diskordant überlagernden konglomeratischen Sandsteinen (paläozoischen Alters?) oder den diese durchsetzenden Quarzgängen zu stammen. Das Muttergestein des Pt vom Corrego das Lagens ist entweder in den turmalinführenden Quarzgängen oder im glimmrigen Quarzit selbst zu suchen. Begleitende Mineralien des Pt vom Corrego das Lagens (Minas Geraës) sind vorherrschend Geschiebe eines schwarzen dichten Turmalinquarzgesteins, viel Magnetit, Eisenglanz, Rutil, Anatas, Xenotim, Monazit, Senaït, Zirkon, stark gerollte Au-Blättchen. Die Sande des Ribeirao da Pedras (Zufluß des Rio do Peixe) bestehen nach Waschproben aus Turmalin, Rutil, Disthen und Epidot; neben Au, Pt und Pd-Gold. E. Hussak (*Ber. Wien. Akad.* [I] **113**, (1904) 379; *Oester. Z. Berg-Hüttenw.* **53**, (1905) 279; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 462; *Z. prakt. Geol.* **14**, (1906) 289). — Auch in Columbien sind die primären Lagerstätten basische olivinreiche Eruptivgesteine. Das dortige Pt ist auffallend mit Partikelchen basischer Mineralien, einem dunklen Glase und einem schwarzen Erz (wohl Chromeisen) verwachsen. Diese Vergesellschaftung entstand bei der Verfestigung des olivinreichen eruptiven Magmas. P. Krusch (*D. Unters. u. Bewertung von Erzlagerstätten, Stuttgart* **1911**, 387, 388). Ueber die Lagerungsverhältnisse der columbischen Platinseifen s. a. Bullman bei Krusch (*a. a. O.*, 388) und oben unter α). — Pt findet sich in Antioquia bei Santa-Rosa-de-Osos auf den einen zers. Syenit durchstreichenden Gängen von Brauneisenerz mit Quarz und gelbem Ton, eingesprengt mit pulvrigem Gold. J. B. Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* **32**, (1826) 209, **74**, (1840) 213; *Pogg.* **7**, (1826) 522; *Compt. rend.* **42**, (1856) 917).

β^4) *Sonstige Lagerstätten.* — Es ist wahrscheinlich, daß auf Borneo Pt, Os, Laurit und Au an Peridotite gebunden sind. In den diese führenden Geröllablagerungen herrschen Gabbro, Diorit und Serpentin vor, welch letzterer wieder aus Diallag, Chromit und Olivin besteht. Daubrée (*Ann. Min.* [7] **9**, (1876) 129). Auf Borneo bestehen die Conglomerate, Gerölle und Geschiebe der an die Pt-Fundstätten angrenzenden Hügel und Gebirge aus Diorit, Syenit, Gabbro und Quarzfragmenten von allen Farben. Doch ist das Diluvium selbst größtenteils aus weißem Quarz, Quarzsand und magnetischem Eisensand zusammengesetzt. Schwaner bei Bleekerode (*Pogg.* **103**, (1858) 658). S. a. S. Müller bei Bleekerode. In dem geologisch besser bekannten Gebiet Borneos findet sich Pt nur im Bereich von Flußgebieten, die Serpentindistrikte durchfließen; ebenso in Gesellschaft mit Diamanten und Serpentin in Neu-Süd-Wales, wahrscheinlich auch im Ural. Pt, z. T. in Gesellschaft mit Diamanten, wurde auch in dem an Peridotit- und Serpentinmassen reichen Nord-Carolina und Nord-Californien nachgewiesen. C. Lewis (*Chem. N.* **56**, 153; *C.-B.* **1887**, 1522). — Auf Sumatra in der Nähe von Lipongi findet sich Pt im Wollastonit. L. Hundeshagen (*Chem. N.* **90**, 77; *C.-B.* **1904**, II, 843). — Im Kuzenelig-Fluß im nördlichen Altai stammt das Pt aus olivinhaltigen Gesteinen. Für das im Séryk Kunčak, das des Cüleš und der oberen Munža könnte man den Ursprung auf Uralitporphyre zurückführen. Sie waren einst Augitdioritporphyre und dürften möglicherweise olivinhaltig gewesen sein. Für das V. des Pt auf Graniten, wie in der oberen Mrassa, sind auch die Uralitdioritporphyrgänge im Granit (die ebenfalls olivinhaltig sein könnten) als Muttergestein möglich. Das V. von Pt-Spuren mit Au, die sich auf zerstörten Kalk-, Phyllit-, Lydit-Gesteinen in Wechsellagerung befinden, läßt sich nicht erklären. R. Helmhacker (*Berg u. hüttenm. Ztg.* **51**, (1892) 9). — In Nordamerika kommt Pt vor im Similkameen-Distrikt in Britisch-Columbia in Peridotit, bei Weawersville und Junction City (Trinity-Co., Californien) in Serpentin, Anonymus (*Min. Ind.* **10**, (1902) 537); in Britisch-Columbia in Pyroxeniten und in „crushed and chloritized granite". Kemp (*Eng. Min. J.* **73**, (1902) 512). — In Ungarn findet sich das Pt in syenitischen Gesteinen. Anonymus (*Min. Ind.* **5**, (1897) 457). — In Neu-Süd-Wales führt Broken Hill Pt in Felsit und Granit, metamorphen Gesteinen von unbekanntem Alter. Die platinführenden Sande des Richmond- und Tweed-Rivers sind die Geröll-Ueberreste von metamorphen Gesteinen (hauptsächlich Serpentin). Bullman. — In Neuseeland findet sich Pt auf dem Thames Goldfield in einem Goldquarzgang mit Pyrit, auf dem Takaka Goldfield mit Magneteisen, Granat und Ilmenit in gold-

führendem Konglomerat, an dem „Wade" bei Auckland, am Georgefluß, auf der Insel Stewart und in der Nähe von Orepuki in Seifen, wahrscheinlich aus Serpentin bzw. Dunit stammend. R. A. FARQUHARSON (*Trans. New Zealand Inst.* **43**, 448; *Z. Kryst.* 52, 419; *C.-B.* **1913** II, 899). — In einem Glimmerschiefer findet sich Pt in Asturiás (Spanien), MAESTRE bei ORIO (*Miner.* **1882**, 360); in sedimentären Formationen, Schiefern silurischen Alters in Fifield (Neu-Süd-Wales), JAQUET (*The Austr. Min. Stand., 4. Januar* **1896**, 720; *Berg u. hüttenm. Ztg.* **55**, (1896) 109); in einem Eisenkies, Kupferkies und Bleiglanz enthaltenden Tonschiefer aus Lancaster-Co. (Pennsylvanien), ebenfalls in Titaneisen aus Glimmerschiefer derselben Gegend. F. A. GENTH (*J. prakt. Chem.* **55**, 254; *J. B.* **1852**, 831). In Brauneisenerzmetamorphosen aus Mexiko. K. L. F. VON SANDBERGER (*N. Jahrb. Miner.* **1875**, 625; *J. Chem. Soc.* **29**, (1876) 54). — In den Fahlerzen von Chapeau (Hautes Alpes) in einer Gangart im Sande von Dras, in verschiedenen Kalksteinen. GUEYMARD (*Compt. rend.* 29, (1849) 814). Im Departement Isère in sämtlichen Schichten vom oberen Lias ab bis zum alpinen Diluvium, auch in den Kupfererz und Eisenspath-Gängen, wie in den Bleiglanzlagern. GUEYMARD (*Compt. rend.* **38**, (1854) 941). Im Bleiglanz der Gruben von Confolens und Alloué (Dep. Charente). D'ARGY (*Acad. Paris, 4. Novemb.* **1833**). In Zinnsanden bei Morbihan, bei Gard in den Cevennen. J. F. KEMP (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **193**, (1902); *Z. Kryst.* **38**, (1904) 700). Im Silber der Eifel. Ueberhaupt findet sich Pt (und Pd) in den meisten Blicksilberarten. Auch die andern Platinmetalle sind in der M. der alten Münzen gleichmäßig verteilt. H. RÖSSLER (*Ann.* **180**, (1876) 243; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **35**, (1876) 332). In einem Ag-Erz von Austin (Nevada). J. L. BEELER (*Am. J. Pharm.* [4] **1**, 348; *C.-B.* **1871**, 600). Im norwegischen Ni-Erz. J. H. L. VOGT (*Z. prakt. Geol.* **1902**, 258; *C.-B.* **1902** II, 850). Im Schwefelkupfer-Erz der Thomson-River-Grube in Walhalla (Victoria). ANONYMUS (*Min. Ind.* **15**, (1907) 653). Im Chalcopyrit bei Bunkerville (Lincoln Co., Nevada), ANONYMUS (*Min. Ind.* **10**, (1902) 537); ebenda als Cu-Ni-Pt-Erz in eruptiven Diabasen in Schiefer. ANONYMUS (*Min. Ind.* **16**, (1908) 781). In Lagern von Eisenstein, der wohl von Fe, Cu und Pt in Lsg. führenden Quellen herrührt. JAQUET (*Z. prakt. Geol.* **1893**, 322; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **52**, (1893) 399). — In einer Kohle von Mendoza in Argentinien, zusammen mit Vanadin. ANONYMUS (*Eng. Min. J.* **61**, (1896) 81; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **55**, (1896) 101). In einer (hauptsächlich Vd, daneben noch Zr und Ag führenden) Kohle aus einem Bergwerk auf den Hochebenen der Hauptkette der Anden (etwa 4800 m hoch) in merklichen Spuren. K. HÉLOUIS (*Bull. soc. d'encourag.* **1896**, 904; *J. Soc. Chem. Ind.* **15**, (1896) 657; *Min. Ind.* **5**, (1897) 475). — Ueber die Ggw. von Ni in natürlichem Pt s. G. A. DAUBRÉE (*Compt. rend.* **82**, 1116; *J. B.* **1876**, 290).

b) *Fundorte.* α) *Allgemeines.* — Das Pt ist, wie die folgende, geographisch geordnete Uebersicht zeigt, weit über die ganze Erde verbreitet; doch kommt es an den meisten Plätzen nur in ganz geringen Mengen vor. — S. zur Verbreitung des Pt auch ANDRÉ (*Handatlas, 5. Aufl., Bielefeld u. Leipzig* **1906**, Blatt 9 und 10).

β) *Europa.* — *Deutschland*: Im Goldsand des Rheins. L. HOPFF (*Kastn. Arch.* **27**, (1835) 394); FR. DÖBEREINER (*Arch. Pharm.* **25**, (1841) 57); F. D. H. (*Arch. Pharm.* **25**, (1841) 37). An der Eifel, im Ag von Commern und Mechernich. H. RÖSSLER (*Ann.* **180**, (1876) 243; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **35**, (1876) 332). Am Harz, im (aus dem Au der Wilhelmshütte gewonnenen) Pd in geringer Menge, BERZELIUS (*Pogg.* **34**, (1835) 380); im Pd von Tilkerode. WREDE (*Berz. J. B.* **1835**, 185). — *Finnland*: Findet sich mitunter in den Gold-Wasch-Prodd. von Nord-Finnland. Einmal wurde ein 89 g schweres Stück gefunden. A. SOLITANDER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **62**, 199; *C.-B.* **1903** II, 310). — *Frankreich*: In den Alpen in geringer Menge an 4 Punkten, zu Chapeau im Vallée du Drac, zu St. Aray im Dép. Isère [wo das V. nach KENNGOTT (*Uebers. miner. Forsch.* **1844/49**, 222; *Monit. indust., 14. Septemb.* **1848** gemeldet wurde] (in Bournoniten, Dolomiten und zers. Kalksteinen), an der Montagne des Rousses im Oisans und am rechten Ufer des Bens in Savoyen. E. GUEYMARD (*Compt. rend.* **29**, (1849) 780, 814; *Pogg.* **79**, (1850) 323, 480). Häufig in Spuren in vielen in den Alpen vorkommenden Mineralien. GUEYMARD (*Ann. Min.* [5] **1**, 345; **5**, 165; *J. B.* **1852**, 831; **1854**, 807); J. J. EBELMEN (*Ann. Min.* [4] **16**, (1849) 505). Im Département Charente in den Gruben von Confolens und Alloué. VILLAIN (*Pogg.* **31**, (1834) 16). Von diesem V. im Bleiglanz hatte D'ARGY (*Acad. Paris, 4. Nov.* **1833**) nach VILLAIN unberechtigter Weise vorher berichtet. Nicht in diesem Beiglanz, wohl aber in dem von Alloué, Epénéde, Melle (zweifelhaft) und Plauveille der Departements Charente und Deux Sèvres. BERTHIER u. BECQUEREL (*Pogg.* **31**, (1834) 590). Die V. in Frankreich wurden bezweifelt von DANGEZ (*Instit.* **1833**, Nr. 35; *Pogg.* **31**, (1834) 590; *J. prakt. Chem.* **1**, (1834) 76). In den Zinnsanden von Morbihan, bei Gard in den Cevennen wurde Pt gef. J. F. KEMP (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **193**, (1902); *Z. Kryst.* **38**, (1904) 700). In französischem Bleiglanz wurde Pt entdeckt von H. F. GAULTIER DE CHAUBRY (*Soc. d'encourag., 8. Mai* **1833**; *Dingl.* **49**, (1833) 232). — *Großbritannien und Irland*: Auf Jersey am Fort Regent wurden

einige Körnchen Pt gef., ebenso angeblich in Kirkcudbrightshire (Schottland) auf einer Farm bei der Mündung des Flusses Urr im Kirchspiel Buittle. CAMPBELL WHITE bei GREY u. LETTSOM (*Min. Brit.* 1858, 245). Ueber die Entdeckung von Pt in Schottland s. a. ANONYMUS (*Chem. N.* **19**, (1869) 154). In Shropshire in den Sandsteinen von Keuper de Hormer Hill, wahrscheinlich von alten kristallinischen Gesteinen in Nord Wales abstammend. L. DE LAUNAY (*Traité de Métallogénie, Gîtes minéraux et métallifères, Paris u. Lüttich* **1913**, III, 759). Auch in der Grafschaft Wicklow, im dortigen Goldsand. W. MALLET (*Phil. Mag.* [3] **37**, (1850) 393). — *Lappland*: Im Gold aus dem Sand des Ivaloflusses im nördlichen Lappland. NORDENSKJÖLD (*Pogg.* **140**, 336; *J. B.* **1870**, 1270; *C.-B.* **1870**, 487). Dort auch bei Vasko und Tanna-Juk, und ebenfalls an den Ufern des Kenna und Kytnien enthält das gef. Au meist Pt-Spuren. J. H. LANGER (*Polyt. C.-B.* **26**, 1225; *C.-B.* **1873**, 80). — *Norwegen*: Im norwegischen Ni-Erz. J. H. L. VOGT (*Z. prakt. Geol.* **10**, 258; *C.-B.* **1902** II, 850). Bei Arendal wurde 1901 eine ausgedehnte Pt-Lagerstätte entdeckt. ANONYMUS (*Min. Ind.* **10**, (1902) 538). Das aus dem Ag von Kongsberg abgeschiedene Au enthält Platin. SAMELSEN bei C. HINTZE (*Handb. Miner., Leipzig* **1904**, I, **1**, 229). — *Portugal*: In Portugal wird Pt gewonnen. J. H. VOGEL (*Z. angew. Chem.* **1891**, 326). — *Schweden*: In Småland, bei Klefva, findet sich Pt in nickelhaltigem Pyrrhotin. F. M. STAFF (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **17**, (1858); VOGT (*Nikkelforekomster og nikkelproduction* **1892**) bei L. DE LAUNAY (*a. a. O.*, II, 593). — *Spanien*: Im westlichen Teil von Asturiás mit Pyrit in einem Glimmerschiefer. MAESTRE bei ORIO (*Miner.* **1882**, 360). In einem Silbererz von Guadalcanal. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* **60**, (1806) 317; *Gilb.* **25**, (1807) 206). Dieses V. erscheint zweifelhaft. BERZELIUS (*Lehrb.* **1826**, II, 168). — *Ungarn*: In syenitischen Gesteinen in kleinen Pt führenden Adern. ANONYMUS (*Min. Ind.* **5**, (1897) 457). In den Erzen von Boicza, unsicher in welcher Form. H. VOGEL (*Verh. geol. Reichsanst. Wien*; *Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **39**, 32; *C.-B.* **1891** I, 942). Im Goldsand von Oláhpian, MOLNÁR (*Haidinger's Ber.* **3**, (1848) 412); nicht, PATERA u. KOPETZKY (*a. a. O.*, 439); doch. MOLNÁR (*a. a. O.*, 475). Dieses, auch von P. PARTSCH (*Ber. Wien. Akad.* **1**, (1848) 127) bezweifelte V. wurde erwiesen durch ZERENNER (*Ber. Wien. Akad.* **11**, (1853) 462), der im Sande des Au führenden Seifengebirges von Oláhpian in etwa 15000 Zentnern drei ganz kleine Körnchen Pt entdeckte. Auch KOCH bei VON ZEPHAROVICH (*Miner. Lex.* **1893**, 187) fand 1878 ein weißes, als Pt angesprochenes Metallkorn.

γ) *Asien.* — Viele Goldseifen im nördlichen *Altai* führen neben Au Spuren von Pt. [Aufzählung der Flüsse, in deren Wäschen Pt nachgewiesen wurde, im Original.] R. HELMHACKER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **52**, (1891) 467). — In *Armenien* in den Sanden von Tschorok und der Region von Batum. Ebenfalls im Distrikt von Sasun. DE LAUNAY (*a. a. O.*, III, 758). — In *Birma* im Goldsand von Ava, besonders in den Bächen und Flüssen die von Westen her bei Kannee in den Kyendween-Fluß münden, sowie in den von Norden her, in der Richtung von Banman, in den Irawadi fließenden (20% Pt, 60 Ir, Rest hauptsächlich Eisen). PRINSEP (*Asiatic Researches* [II] **18**, (1833) 279; *Pogg.* **34**, (1835) 380). Ueber das birmanische V. s. a. A. FABER (*Pharm. C.-B.* **1848**, 569). — Auf *Borneo* wurde Pt zuerst von HARTMANN im Jahre 1831 in Bandjermassing gef. und dann von L. HORNER (*N. Jahrb. Miner.* **1838**, 9; *Verh. van het Batavia'sche Genootsch.* **17**, (1839) II, 89; *Pogg.* **55**, (1842) 526) im Ratoos-Gebirge bestätigt. In den Gruben von Karingitan, zusammen mit Diamanten. KORTHALS (*N. Jahrb. Miner.* **1837**, 569). In Plaghary im Tanah-Laut in drei von den (1847) bestehenden 22 Goldwäschen, auch in Goenoeng Lawak. L. BLEEKERODE (*Pogg.* **103**, (1858) 656; *J. prakt. Chem.* **74**, (1858) 361). Auf der Diamantenwäsche von Martapoera in Bandjermassing. S. MÜLLER bei BLEEKERODE. S. a. BLEEKERODE (*Pogg.* **107**, (1859) 189; *J. prakt. Chem.* **77**, (1859) 384; *J. B.* **1859**, 766). — In *Japan*, schwarze Körner aus den Goldseifen von Tunakbets, Provinz Ishikari, und vom oberen Yübari-Flusse, Provinz Iburi. KOTORA JIMBO (*J. Coll. Tokyo* **11**, (1899) 213; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 215). — Auf *Luzon* (Philippinen) in Rigal im goldhaltigen Sand. DE LAUNAY (*a. a. O.*, III, 758). — In der Provinz Baikal und Jenissei in *Sibirien*. KEMP. — Auf *Sumatra*, am Singenggu, östlich von Lipongi. L. HUNDESHAGEN (*Trans. Am. Inst. Min. Eng., 21. Juli* **1904**; *Chem. N.* **90**, 77; *C.-B.* **1904** II, 843). — Im *Ural*. Die Hauptalluvialablagerungen des Pt im Ural sind die von Nischne-Tagilsk, dann Gorablagodatj, Kuschwa, Nischne-Turinsk, Bogoslowsk, Slatust, Werch, Issetsk, Newiansk, Bilimbajewsk. C. BLÖMEKE (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **49**, (1890) 239). Auf der Ostseite des Ural, in den nördlichsten Gegenden (bei Bogoslowsk und Kuschwinsk), im mittleren Ural (besonders bei Newjansk und Werch-Issetsk) und im Süden (bei Kyschtimsk und Miask); auch auf der Westseite (bei Nischne-Tagilsk, Bissersk und Bilimbajewsk), meist nur in geringer Menge und mit Au zusammen. In größerer Menge nur bei Nischne-Tagilsk und meist ohne Au; demnächst am reichlichsten in den Goldseifen bei Kuschwinsk. G. ROSE (*Reise nach dem Ural* **1842**, II, 389). Bei

Nischne-Tagilsk (gruppiert um den Berg Solowjewa), in den Tälern des Martjan, Wissym, Tschaush, der Syssimka. A. Inostranzeff (*Soc. Nat. Pétersb., Sect. Géol. Min.* 22, (1893) 17; 23, (1894) 1; *Compt. rend.* 116, 155; *C.-B.* 1893 I, 623; *Z. Kryst.* 24, (1895) 514; 25, (1896) 575); F. Beyschlag, P. Krusch u. J. H. L. Vogt (*Die Lagerstätten d. nutzbaren Miner. u. Gesteine, Stuttgart* 1910, I, 340). In den Seifen von Suchowissimskoi (Ssúcho-Wissim), Rublowskoi, Martianowskoi I, Suchoi, Pupkowoi, Martianowskoi II. Rose (*Reise* 1837, I, 327). Ferner wurde Pt gef. im Norden zwischen dem 60° und 65° nördl. Breite, wo es dem Au nur in geringer Menge beigemischt ist; nur bisweilen reichlicher oder überwiegend, besonders im oberen Lauf des Loswa und besonders in der Gegend im Unterlaufe seines Nebenflusses Uschma mit den Flußtälern von Long-Sos und Tosemja. Fedoroff (*Miner. Mitth.* [2] 14, (1894) 85, 89). Auch findet sich Pt bei Nikolaje-Pawdinsk (Gouvernement Perm) im Osten des Ural: nordwestlich auf Kytlym und südlich des Bezirks an der Kamenka und Kamenuschka. A. F. Stahl (*Chem. Ztg.* 21, (1897) 394). Die Ausbeutung (1895: 4413 kg) lohnt gegenwärtig nur im Süden. C. Hintze (*Handb. Miner., Leipzig* 1904, I, 1, 144); zufolge dem Bericht des Russ. Finanz-Ministeriums (*Dingl.* 303, (1897) 240; *N. Jahrb. Miner.* 1897 II, 7). Das V. von Laja (zwischen Kuschwinsk und Nischne-Tagilsk) nach M. von Engelhardt (*Lagerstätten des Au und Pt im Ural, Riga* 1828, 30; *Pogg.* 20, (1830) 532) ist sehr zweifelhaft. Rose (*Reise* 1837, I, 339; 1842, II, 390). [S. a. oben unter a, β^2).]

δ) *Afrika.* — In *Algier* wurden in einem Bleiglanz Spuren von Pt entdeckt. G. Aimé (*Compt. rend.* 7, (1838) 246). — In der *Capkolonie* wurde (nach den *South African Mines Commerce and Industries* 1907, *23. Februar und 2. März*) Pt im Albany-District, auf der Spring Grove Farm, etwa 24 bis 32 km von Grahamstown, gefunden. Anonymus (*Min. Ind.* 15, (1907) 652). In den Distrikten Grahamstown und Port Elizabeth hauptsächlich längs des Assegai-Flusses und in dem Distrikt zwischen den Flüssen Kasouga und Kariega. Anonymus (*Min. Ind.* 16, (1908) 782). — Im Bassin des Uelle-River im *Congo-Gebiet* nach Schweinfurt bei R. P. Roothwell (*Min. Ind.* 7, (1899) 570). — Auf *Madagaskar* in den Distrikten von Fenerive und Marolambo, Anonymus. (*Bull. Off. Colon.*, Nr. 34; *Nachr. Handel Ind.* 1911, Nr. 15, 4); und im Isongo, einem Nebenflusse des Manambia. Lacroix (*Miner. de la France*, V, 841). — In *Ober-Senegal* und *Sudan* in Körnern in einem Bach bei Gondoko und Missiva, im Falémébecken. E. Ackermann (*Chem. Ztg.* 30, 19; *C.-B.* 1906 I, 589).

ε) *Amerika.* — *Nordamerika*: Zusammenstellung der nordamerikanischen Fundorte bei D. T. Day (*Bull. Am. Inst. Min. Eng.* 1900, *Februar*; *Min. Ind.* 9, (1901) 520). — *Canada*: A. Selwyn (*Colonial and Indian Exhib., London* 1886; *N. Jahrb. Miner.* 1889 I, 382; *C.-B.* 1890 I, 607); Anonymus (*Eng. Min. J.* 53, (1892) 327; *J. Soc. Chem. Ind.* 18, (1892) 469). In British-Columbia an verschiedenen Punkten, zusammen mit Gold. G. M. Dawson (*Ann. Rep. Geol. Canada* 3, (1887) *R.* 104, 156). In beträchtlicher Menge in der Region des Upper Similkameen- und Tulameen-River in kleinen Schüppchen. G. Chr. Hoffmann (*Miner. Canada* 1890, 95, *R*). Am Tulameen-River auch größere Klumpen. Donald (*Eng. Min. J. 19. Mai* 1892; *Eng. Min. J.* 1893, Nr. 9; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 52, (1893) 210). Gröbere Körner und kuglige Klümpchen nur an den südlichen Nebenflüssen des Tulameen, Granite-Creek, Cedar- und Slate-Creek, feine Schüppchen mit Au am Tranquille-River, Kamloops-Lake; an einer Stelle 16 km unterhalb Lillooet am Fraser-River und in fast allen bisher untersuchten Nebenflüssen des Yukon-River. Hoffmann. Besonders im Cariboo-Distrikt. Anonymus (*Min. Ind.* 16, (1908) 782). Als Waschplatin aus den Talaureen-Gruben. J. F. Donald (*Eng. Min. J.* 55, 81; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 52, 209; *C.-B.* 1893 II, 387). In Neu-Caledonien in den Goldsanden des Adam Creek, unterhalb Boudé. J. F. Kemp (*U. St. Geol. Surv. Bull.* 193, (1902); *Z. Kryst.* 38, (1904) 701). Im North-West-Territory in den Sanden des North Saskatchewan-River bei Edmonton (Distrikt Alberta) winzige, teilweise magnetische Körnchen. Hoffmann (*Ann. Rep. Geol. Surv. Canada* 5, (1892) *R.* 65). In Ontario ist Pt in erheblichen Mengen in Sandablagerungen, neben bedeutenden Mengen von Os und Ir enthalten. Anonymus (*Canad. Min. Rev.*; *Eng. Min. J. 23. Oktober* 1897; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 56, (1897) 437). Im Polydymit der Gruben der Canadian Copper Co. zu Sudbury, wahrscheinlich als Sperrylith. [Näheres unter A^2.] F. W. Clarke u. Ch. Catlett (*U. St. Geol. Surv. Bull.* 64; *Chem. N.* 59, (1889) 295; 67, (1893) 53; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 37, (1889) 372; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 52, (1893) 119; *C.-B.* 1889 II, 165; 1893 I, 491). S. a. C. W. Dickson (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 15, 137; *C.-B.* 1903 I, 663). Auch in einigen Eruptivgesteinen, bei Wabigoon, Rainy-River. Anonymus (*Min. Ind.* 16, (1908) 782). In Ostcanada in geringen Mengen, zusammen mit Alluvialgold. Donald. In Quebec in den goldführenden Sanden des St. Lawrence Flusses. Kemp. In den Goldwäschen der Rivières du Loup und des Plantes in Beauce Co., mit Iridosmium. T. S. Hunt (*Rep. Geol. Can.* 1851, 120; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] 15, 448; *J. B.*

1853, 775; *Ann. Min.* [5] **3**, (1853) 683). — *Mexiko*: K. L. F. von Sandberger (*N. Jahrb. Miner.* **1875**, 625; *J. Chem. Soc.* **29**, (1876) 54). In der Nähe des Bergstädtchens Xacala, nördlich von Zimapan und San José del Oro, im Staate Hidalgo. A. del Castillo bei H. J. Burkart (*N. Jahrb. Miner.* **1874**, 594); G. Crespo (*El Minero Mexicano*) bei G. von Uslar (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **35**, (1876) 89). Dieses V. wird von Landero (*Miner.* **1888**, 404) nicht erwähnt. Auf der Las Yedras-Grube, Smalva. Kemp. Ueber das V. in Mexiko s. a. Anonymus (*Eng. Min. J.* **51**, (1891) 63). — *Vereinigte Staaten*: In Alabama. Ch. Bullman (*Min. Ind.* **1**, (1892) 375). In Alaska befindet sich eine platinhaltige Lagerstätte im Yukon-River, Bullman; im Copper-River-District. Anonymus (*Min. Ind.* **9**, (1901) 519). Die aus Arizona gemeldeten V. von Leavenworth und Entiat Mountain im Mad-River-District wurden nicht bestätigt von Wm. P. Blake (*Min. Ind.* **8**, (1900) 475). In Schiefern bei Williams. Kemp. In Californien. Silliman (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **8**, (1849) 294; *Edinb. N. phil. J.* **48**, (1850) 185); Weil (*Génie Industr.* **17**, (1859) 262; *Dingl.* **153**, (1859) 41); H. Ludwig (*Arch. Pharm.* [2] **110**, (1862) 14); O. Luthy (*Chem. Ztg.* **3**, (1879) 559; *Dingl.* **240**, (1881) 213); im Goldsand, R. M. Patterson (*Z. d. Geol. Ges.* **2**, 61; *J. B.* **1850**, 698); J. E. Teschemacher (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **10**, (1850) 121; *Edinb. N. phil. J.* **51** (1851) 193; *C.-B.* **1851**, 640); Ch. L. Henning (*Die Erzlagerstätten der Verein. Staaten v. Nord-Amerika, Stuttgart* **1911**, 246); C. Blömeke (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **49**, (1890) 239). In den goldführenden Sanden der Counties: Trinity, Del Norte, Siskiyou, Kern, Humboldt, Yuba, Plumas, Sierra, Butte, Placer, Shasta, El Dorado und Calaveras. Kemp. In Californien kommt Pt vor in Siskiyou-Co; Oroville und Cherokee, Butte-Co.; Anderson Valley und Navarro River, Mendocino-Co.; Nelson Creek, Badger und bei Gopher Hills, Plumas-Co.; Dutton's Creek und North Fork, Trinity-Co.; Tuolumne River, Tuolumne Co. Bullman. Im Goldsand des American River, mit Iridosmium. F. A. Genth (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **14**, (1852) 277). Im Waschgold von Point Oxford (Capo Blanco). Blake (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **18**, 156; *J. B.* **1854**, 806). In den Sanden der Cherokee-Goldwäschen in Butte-Co. Silliman (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **6**, (1873) 132). Auch in der Klamath-Region. Dana (*Miner.* **1892**, 26). In den Sandgeröllen nahe Crescent-City (Del Norte-Co.) und ebenso in den Au führenden Sanden des Smith-River (6 km östlich von Crescent City). In Humboldt-Co. enthält fast sämtliches Sandgeröll mehr oder weniger Pt. In La Porte und längs des Spanish-Creek in Plumas-Co. in Au führenden Kiesen, aber noch reichlicher in den Nebenflüssen des New-River besonders Devil's-Cañon-Creek in Trinity-Co.; ebenso an den Nord- und Ostzweigen des Trinity-River und bei Taylor Flat am French Creek. Anonymus (*Min. Ind.* **5**, (1897) 457). In Trinity-County: hauptsächlich nahe Spanish Creek, in dünnen Blättchen, runden Körnchen oder unregelmäßigen dickeren Körnern, doch vorherrschend in mkr. Partikelchen, Anonymus (*Min. Ind.* **8**, (1900) 476); in Spuren im Serpentin bei Weawerville und bei Junction City. Anonymus (*Min. Ind.* **10**, (1902) 537). Die alten Halden der Blue Point Mine bei Smartsville, Yuba-Co., liefern Platin. Anonymus (*Min. Ind.* **16**, (1908) 781). In Colorado. Kemp. In Georgia, in Lumpkin-Co. Kemp. In Idaho, in den goldführenden Sanden des Snake-River, von Baskerville bis Lewiston. Kemp. In Missouri. Anonymus (*Chem. N.* **1**, (1859) 36). In Montana bei Miles City, Kemp; in den Au-Erzen der Warm-Springs-Schlucht, 15 km von Helena, als Sperrylith. Wilton Browne (*Min. Ind.* **16**, (1908) 781). In Nevada in einem Ag-Erz aus der Gegend von Austin. J. L. Beeler (*Am. J. Pharm.* [4] **1**, 348; *C.-B.* **1871**, 600). Im Chalcopyrit bei Bunkerville im N. O. Lincoln-Co., Anonymus (*Min. Ind.* **10**, (1902) 537); dort als Cu-Ni-Pt-Erz in eruptiven Diabasen in Schiefer. Anonymus (*Min. Ind.* **16**, (1908) 781). Im Au von Comstock Lode. Attwood (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **9**, (1875) 229). In New-York im St. Lawrence-Thal bei Plattsburgh wurde ein $2\frac{1}{4}:3:4$ cm großer, 104.4 g schwerer Klumpen (offenbar aus Sandschichten stammend) gef., mit 54 % Chromit und 46 % Pt. (D. des ganzen 10.446, des Pt 17.35.) P. Collier (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **21**, (1881) 123). In Nord-Carolina in den Sanden des Coler Fork des Cowee Creek, Maron-Co. Kemp. In den Goldwäschen von Rutherford-Co., Shepard (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **4**, (1847) 280), und Burke-Co.; auch am Brown-Mountain in Burke, nordwestlich von Morganton, sowie angeblich auch bei Burnsville in Yancey-Co. Doch konnte W. E. Hidden (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **22**, (1881) 25) an keiner der genannten Stellen Pt finden. Ueberhaupt sind sämtliche Angaben über das V. von Pt im Goldsand von Nord-Carolina unglaubwürdig E. P. Venable (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **43**, 540; *C.-B.* **1892** II, 670). Im Nordwest-Territorium enthält der schwarze Sand an der Mündung des Hootalinkwa- und Thirty-Miles- (oder Lewes-)Flusses viel Platin. W. E. Everette bei R. P. Rothwell (*Min. Ind.* **7**, (1899) 569; **8**, (1900) 476). In Oregon wird Pt beim Abbau der Goldseifen gewonnen. Henning. Dort findet sich Pt am Rogue River, Chandler (*Pogg.* **117**, (1862) 190); besonders in den Deep Gravel-Gruben, Waldo-Distrikt, zusammen mit schwarzem Sand. Anonymus (*Min. Ind.* **16**, (1908) 781). Im Goldsand bei Port Orford (und Ecklay, Bullman), Curry-Co. W. P. Blake (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **18**, (1854) 156; **20**, (1855) 79; *J. B.* **1854**, 806); Kemp (*Z. prakt. Geol.* **4**, (1896) 232). Bei Kirkby in Josephine-Co. Anonymus (*Min. Ind.* **10**, (1902) 537). Bei Denmark und am

Oregon-Beach. KEMP (*U. St. Geol. Surv. Bull.* Nr. **193**, (1902); *Z. Kryst.* **38**, (1904) 700). Bei Randolph in Coos-Co. BULLMAN. In Pennsylvanien in einem Pyrit, Chalkolith und Bleiglanz enthaltenden Tonschiefer aus Lancaster-Co. und im Titaneisen derselben Gegend. F. A. GENTH (*J. prakt. Chem.* **55**, (1852) 254; *Pharm. C.-H.* **1852**, 72). Im schwarzen Schiefer nahe bei Sassamansville. KEMP. In Wyoming wird Pt als Neben-Prod. bei der Cu-Gewinnung auf der Rambler-Grube gewonnen. HENNING; S. F. EMMONS (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **213**, 94).

Mittelamerika. — In *Haiti*: PERCY (*Ann. Chim.* **74**, (1810) 111); A. F. GEHLEN (*Schw.* **1**, (1811) 362); A. VOGEL (*N. Repert.* 22, (1873) 292; *J. Chem. Soc.* 27, (1874) 196). Im Sande des Jaky-Flusses am Fuß des Sibao-Gebirges fand DUBIZY abgeplattete ziemlich große Körner. GUYTON DE MORVEAU (*Ann. Chim.* **74**, (1810) 334; *Gilb.* **36**, (1810) 301); VAUQUELIN (*Schw.* **1**, (1811) 362). — In *Honduras*, in Choloteca und Gracias. DANA (*Miner.* **1892**, 26).

Südamerika. — *Brasilien*: W. H. WOLLASTON (*Phil. Trans.* **99**, (1809) 189; *Gilb.* **36**, (1810) 303); J. MAWE (*Gilb.* **59**, (1818) 168). Von den früher für Pt angegebenen Fundorten sind (wegen Verwechslung mit Pd) manche zweifelhaft. E. HUSSAK (*Ber. Wien. Akad.* [I] **113**, (1904) 379; *Z. Kryst.* 42, (1907) 401 [I]): In Matto Grosso. LEONARD (*Top. Miner.* **1843**, 419); DOMEYKO (*Miner.* **1879**, 442). In Minas Geraes im Goldsand des Corrego das Lagens, A. VON HUMBOLDT (*Ann. Chim. Phys.* **32**, (1826) 204; *Pogg.* 7, (1826) 519); bei Conceiao, und in andern rechtsseitigen Nebenflüssen des Rio Sto. Antonio. HUSSAK (*Z. prakt. Geol.* **14**, (1906) 286 [II]). In der Gegend des Corrego das Lagens findet sich Pt am östlichen Abhange der Serra do Espinhaco in den Quellflüssen der Zuflüsse des Rio Tanque, Rio Itambe, Rio Peixe (so im Ribeirao da Pedras), Rio Sto. Antonio und Rio Guanhacs. Der Corrego das Lagens enthält auch in seinem unteren Laufe (nach VON ESCHWEGE, SPIX und MARTIUS) Pt; ebenso die Seifenlager seines Tales. HUSSAK (I). Im Rio Abaete. A. VON HUMBOLDT; HUSSAK (I, II); ANONYMUS (*Chem. Ztg.* **36**, (1912) 36). Bei der Fazenda Condado im Corrego do Bom Successo. HUSSAK (I). Ferner kommt Pt in Brasilien vor im Staate Parnahyba do Norte in Au führenden Quarzgängen längs des Flusses Bruscus, WILLIAMSON bei HUSSAK (I); bestätigt von HUSSAK. In der goldreichen Jacutinga der Itabirit-Gruben von Gongo-Socco. HENWOOD; HUSSAK (II). In den Quarziten des Südabhanges der Serra de Itacolumy bei Ouro preto. VON ESCHWEGE bei HUSSAK. — *Colombia*: In Antioquia bei Santa Rosa de Osos, BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* **32**, (1826) 209; **74**, (1840) 213; *Compt. rend.* **42**, (1856) 917; *Pogg.* 7, (1826) 522). In Bolivar. WOOD. Dort kommt Pt nicht vor. A. VON HUMBOLDT (*Pogg.* **10**, (1827) 490). In Cauca in den Quellgewässern des Rio Atrato und Rio San Juan und nahe der Küste des Stillen Oceans. ANONYMUS (*Min. Ind.* **16**, (1908) 782). In Certegui. L. DE LAUNAY (*Traité de Métallogéni, Gîtes minéraux et métallifères, Paris u. Lüttich* **1913**, III, 756). In Chocó. H. HEULAND (*Ann. Phil.* **12**, (1818) 200; *Phil. Mag.* 52, (1818) 382; *57*, (1821) 228; *Ann. Chim. Phys.* **9**, (1818) 331). Im Condoto. ANONYMUS (*Edinb. phil. J.* **4**, (1821) 214; *Am. J. sci.* (*Sill.*) **4**, (1822) 28). In den Departamentos Novita und Citara. DOMEYKO (*Miner.* **1879**, 442). Pt wird in Chocó zusammen mit dem Alluvialgold in vielen Flüssen gewonnen. R. B. WHITE (*Min. Ind.* **4**, (1896) 638). In den Alluvionen der Flüsse Platina und Condoto, auch in einigen Nebenflüssen des Cajon (sämtlich Nebenflüsse des Rio San Juan). ANONYMUS (*Min. Ind.* 16, (1908) 782; **17**, (1909) 11). Besonders ergiebig ist der Landstrich, der die Quellen des Rio Atrato von denen des Rio San Juan trennt. HUMBOLDT. In der Provinz Lloro wurde Pt neuerdings entdeckt. ANONYMUS (*Min. Ind.* **16**, (1908) 782). — *Ecuador*: In den Waschungen der Esmeralda Placer-Lagerstätten. ANONYMUS (*Min. Ind.* **1**, (1893) 520). — *Feuerland*: Im Goldsand der argentinischen Küste, so in den Au-Wäschen von Páramo am Cap von San Sebastian. J. J. KYLE (*Anales Socied. Cient. Argent.*; *Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **38**, (1890) 402); CORREA (*Z. prakt. Geol.* **1**, (1893) 330). — *Französisch-Guyana*: Bei Aicoupai, im Bassin des Approuague. A. A. DAMOUR (*Compt. rend.* 52, (1861) 688; *Ann. Min.* [6] 8, (1865) 250; *J. prakt. Chem.* 87, (1862) 250); E. D. LEVAT (*Ann. Min.* [9] **13**, 386; *N. Jahrb. Miner.* **1902** II, 85; *C.-B.* **1902** II, 856). — *Peru*: Zu Sta. Rita, Sta. Lucia, Iro und Apoto. C. BLÖMEKE (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **49**, (1890) 239). — Von älteren Angaben über südamerikanisches V. von Pt seien hier noch angeführt: M. R. DE CELIS (*Phil. Trans.* 78, (1788) 41); T. BERGMAN (*J. Mines* [3] 16, (1792) 25); W. THOMSON (*Scher. J.* **10**, (1803) 570); A. F. GEHLEN (*Schw.* **1**, (1811) 362); A. VON HUMBOLDT (*Gilb.* **56**, (1817) 1); *Schw.* **45**, (1825) 54); ANONYMUS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) 4, (1822) 28); W. A. LAMPADIUS u. G. P. PLATTNER (*J. techn. Chem.* **18**, (1833) 453).

ζ) ***Australien.*** — ***Australien im engeren Sinne***: ANONYMUS (*Sci. American* **74**, (1896) 182). Bei Broken-Hill findet sich Platin in Lagern von Eisenstein, der von Fe, Cu und Pt in Lsg. führenden Quellen herrühren dürfte. Die bisher gef. Erze

sind wohl zu arm für lohnenden Bergbau. Jaquet (*Z. prakt. Geol.* **1**, (1893) 322; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 52, (1893) 399). Vgl. a. Mingaye (*Z. Kryst.* 24, (1895) 208) und Anonymus (*Eng. Min. J., 8. August* **1896**; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **55**, (1896) 388). In Fifield (Neusüdwales) fand J. F. Connolly 1887 Alluvialplatin. Anonymus (*Eng. Min. J., 8. August* **1896**; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **55**, (1896) 388). Dort (42 km nördlich von Condobolin und 86 km nordwestlich von Parkes) enthalten sedimentäre Formationen, repräsentiert durch Schiefer silurischen Alters, eine 80 bis 60 Fuß mächtige Lage von Au und Pt führendem Gerölle. Jaquet (*The Australian Min. Standard, Sydney a. Melbourne, 4. Januar* **1896**, 720; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **55**, (1896) 109). Ueber das V. im Fifield-Distrikt s. a. Anonymus (*Min. Ind.* **10**, (1902) 538). Im Waschschlamm zu Platina (Neusüdwales) neben Gold. J. Plummer (*Eng. Min. J., 11. Sept.* **1897**; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **56**, (1897) 455). Im Sande des Richmond-River-District (am Ufer zwischen Richmond- und Clarence-River) neben Au, Iridosmium und Sn-Erz. Mingaye; Anonymus (*Eng. Min. J., 8. August* **1896**; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **55**, (1896) 388). In Walhalla (Victoria), im Cu-S-Erz in der Thomson-River-Grube. Anonymus (*Min. Ind.* **15**, (1907) 653).

Tasmanien: In den Sanden des Savage-River. Anonymus (*Min. Ind.* **9**, (1901) 520); R. Beck (*Die Lehre von den Erzlagerstätten, Berlin* **1903**, 687).

Neuseeland: Im Meeressande und einigen Flüssen im südlichen Teil der Mittelinsel, ferner an der Ostküste von Otago am Clutha River und in einigen Au-Feldern des Nelson-District. Beck. An mehreren Stellen Neuseelands in Sandgeröllen und goldführendem Kies. Anonymus (*Min. Ind.* **8**, (1900) 476). In der Drift des George-River (Milford Sound, Otago) mit Awaruit. J. A. Pond bei Dana (*Miner.* **1892**, 27); R. A. Farquharson (*Trans. New-Zealand Inst.* **43**, 448; *Z. Kryst.* 52, 419; *C.-B.* **1913** II, 899). Bei Harley's Creek. Anonymus (*Min. Ind.* **16**, (1908) 783). Im Hokitika-District, in Quarzadern, nahe dem Pounamu-Gürtel von Mg-Eruptivgesteinen. Anonymus (*Min. Ind.* **16**, (1908) 782). In der Nähe von Orepuki, Otago. Auf der Insel Stewart. Farquharson. Bei Taipo Gorge Reef (93 g Pt und 1.66 g Ag in 1 Tonne). Anonymus (*Min. Ind.* **16**, (1908) 783). Auf dem Takaka Goldfield, Provinz Nelson. Farquharson. Im Tayaka-Flusse, in der Gegend von Olivinfels (Dunit) mit Serpentin. Pond. Auf den Thames-Goldfeldern, zusammen mit Au, Ag und Ir im Quarz der Queen-of-Beauty-Grube. J. A. Pond (*Trans. New Zealand Inst.* **1882**; *Min. Ind.* **16**, (1908) 783); Farquharson. An dem „Wade" bei der Stadt Auckland. Farquharson.

c) *Eigenschaften des natürlichen Platinerzes.* — Platinerz ist hell stahlgrau bis silberweiß (D. 16.772 bis 17.583) oder bis ganz dunkelgrau (D. 14.220 bis 14.315). Jereméjeff (*Russ. miner. Ges.* **14**, (1879) 155). Metallglänzend, undurchsichtig; gewöhnlich nur Schuppen und Körner, bisweilen auch Klumpen von beträchtlichem Gewicht. C. Hintze (*Handb. Miner., Leipzig* **1904**, I, **1**, 139). Californisches Pt besteht aus abgerundeten Körnern, F. A. Genth (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **14**, 277; *J. B.* **1852**, 831); natürliches von Borneo aus ovalen oder unregelmäßig rundlichen Blättchen oder Metallkügelchen. Bleekerode (*Pogg.* **103**, (1858) 659). — Bei Platinkörnern aus dem Ural wird mehrfach ein Durchmesser von 5 mm erreicht. A. Inostranzeff (*Compt. rend.* **118**, (1894) 264). In Chocó wurde ein Stück von mehr als 0.6 kg gefunden. Anonymus (*Edinb. Phil. J.* 4, (1821) 214; *Am. J. sci. (Sill.)* 4, (1822) 28). Der größte aus Amerika stammende Klumpen hat die Größe eines Gänseeis. B. Kerl (*Muspratt's Chemie*, 4. Aufl., *Braunschweig* **1900**, VII, 257). Bei Nischne-Tagilsk wurden gef. Klumpen von 10 russ. Pfund 54 Zolotnick (1827), 13 und 19 Pfund (1832), 20 Pfund (1831), 23 Pfund 48 Zolotnick (1843). Kokscharoff (*Mat. Miner. Russl.* **1866**, V, 189); A. von Humboldt (*Pogg.* **10**, (1827) 488); G. Rose (*Pogg.* **31**, (1834) 675). Eine Stufe von 5.6 kg beschrieb W. Haidinger (*Ber. Wien. Akad.* **35**, (1859) 345). Im Kreise Bissersk finden sich bis zu 2 kg schwere Stücke. Lösch (*Russ. miner. Ges.* **27**, (1890) 398). Ueber eine große Platinstufe (aus der Demidoff'schen Mine in Nischne-Tagilsk): Haidinger. Bei Nikolaje Pawdinsk bis zu 1 mm große Körner, gewöhnlich von Eisenoxyd angehaucht, manchmal größere Knollen eines körnigen Aggregats von Pt und Chromeisenerz. A. F. Stahl (*Chem. Ztg.* **21**, 394; *C.-B.* **1897** II, 58). Ueber die Größe der Körner von gediegenem Pt s. a. A. von Humboldt (*Pogg.* **10**, (1827) 487; *Ann. Chim. Phys.* **37**, (1828) 222). Die größten bekannten Stücke: Anonymus (*Edinb. N. phil. J.* **4**, (1828) 185; *Phil. Mag.* [2] **4**, (1828) 308). — Natürliches Pt zeigt blättrige Struktur. G. B. Sowerby (*Ann. Phil.* **16**, (1820) 233; *Ann. Chim. Phys.* **15**, (1820) 111; *Dingl.* **3**, (1820) 125). Die Platinkörner vom Ural zeigen u. Mk. irreguläre winklige Form mit Erhöhungen und Vertiefungen; auf den Winkeln manchmal zurückgekrümmte Apophysen. Oft in Reihen gruppiert. Im Mutter-

gestein nimmt Chromeisenstein häufig dieselben Formen an. Genau dieselbe Form zeigen Platinkörner der platinhaltigen Alluvionen von Tagilsk, wenn man solche, die (in Chromeisenstein gebettet) durch Reibung nicht angegriffen sind, aussucht. Sie sind manchmal zu zweit durch einen Platinfaden vereinigt. INOSTRANZEFF. An diese Angaben knüpft Folgerungen über die Genese der Muttergesteine ST. MEUNIER (*Compt. rend.* **118**, (1894) 368). Die Struktur eines natürlichen Platinkorns (aus Australien) (polierte, mit Königswasser geätzte Schnittfläche) ist viel körniger als diejenige von Au-Körnern. Die M. teilt sich schnell in Teile von etwa 1 mm Durchmesser, die kristallinisches Aussehen mit oktaedrischem Charakter zeigen. [Abbildung im Original.] Zwischen den Körnchen befinden sich Blätter von nichtmetallischem Mineral. Die untersuchte Probe war offenbar unrein. A. LIVERSIDGE (*J. Roy. Soc. N. S. Wales* **31**, (1897) 70; *J. Chem. Soc.* **71**, (1897) 1125). Im Ural kommt das Pt in Körnern und in mehr oder weniger gut ausgebildeten Kristallen vor. G. A. DAUBRÉE (*Compt. rend.* **80**, (1875) 707; *N. Jahrb. Miner.* **1875**, 540). Dort finden sich häufig, besonders in den ganz feinen Teilen des Sandes, scharf ausgebildete Würfelchen von Pt (und hexagonale Täfelchen von Osmiridium). Das Pt vom Corrego das Lagens (bei Conceiao, Minas Geraes) kommt nur sehr selten in gerollten oder durch größere Geschiebe gequetschten Körnern vor. Es findet sich stets in Form dünner, etwa 5 mm großer Blättchen mit rauher warziger Oberfläche, ähnlich der Glaskopfstruktur. Die Unterfläche ist rauh. Nicht selten treten ganz ausgebildete Kügelchen oder röhrenförmige, im Innern hohle Gebilde auf. Auf frischer Bruchfläche zeigen diese Platingebilde sehr deutlich eine konzentrisch schalige und zugleich radialfaserige Struktur. Bisweilen kommen auch winzige Kristalle vor. Aehnlich ist die Form des Pt von Condado (Brasilien) stets eine stalaktitische, traubenförmige. Die einzelnen Aestchen dieser Gebilde sind innen hohl und ihre Wandungen radialfaserig ausgebildet, während die Oberfläche mit kleinen kreisrunden Wärzchen und Scheibchen bedeckt ist. Das Pt ist niemals gerollt. Im Gegensatz dazu findet sich das Pt vom Rio Abaete stets in gerollten dünnen Blättchen. E. HUSSAK (*Ber. Wien. Akad.* [I] **113**, (1904) 379; *Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **53**, (1905) 279; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 401; *Z. prakt. Geol.* **14**, (1906) 285, 289, 290). [Obige und unten folgende Angaben im wesentlichen nach der zuletzt angeführten Stelle]. Unter einer größeren Menge Pt aus verschiedenen Sanden vom Ural fanden sich ziemlich reichlich Kristalle; meist hexaedrisch, selten oktaedrisch; aus Ssúcho-Wissim bei Nischne-Tagilsk auch reine Dodekaeder, sowie {110} und {111} mit Streifung nach den Kombinationskanten. Die zu {100} hinzutretenden Flächen {320}, {530}, {210} und {310} meist unvollzählig, doch ohne pentagonale Symmetrie; nur einflächig ein Triakisoktaëder. Zwillinge nach {111}, sowie Parallel- und unregelmäßige Verwachsungen. JEREMÉJEFF. Struktur des Pt vom Ural s. a. bei R. BECK (*Leipz. Nachr.* **59**, (1907) 387; *C.-B.* **1908** I, 1645). Vom Corrego das Lagens: Würfel, selten mit dem Dodekaeder, einmal auch ein Oktaeder. Silberweiße Kriställchen, sechsseitige Täfelchen, mit einer trigonalen Bipyramide sind entweder Osmiridium oder verzerrte Platinkristalle. HUSSAK. Oktaedrisch. SOWERBY. Die erste kristallographische Best. stammt wohl von HAÜY (*Miner.* **1882**, III, 226) als wahrscheinlich regulär. HINTZE (*a. a. O.*, 141). Mit Sicherheit als Hexaeder wurden Kristalle von russischem Pt bestimmt von BREITHAUPT (*Pogg.* **8**, (1826) 501). MOHS (*Anfangsgründe Miner.* **1832**, 527) bezeichnet Pt als hexaedrisch. Ueber krist. natürliches Pt s. a. VON COTTA (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **19**, (1860) 495; *N. Jahrb. Min.* **1861**, 327; *J. B.* **1860**, 743).

Bruch hakig. Spaltbarkeit nicht wahrnehmbar. Hämmerbar und dehnbar. Härte reichlich 4. D. 14 bis 19. HINTZE. D. von uralischem dunklem 14.220 bis 14.315, JEREMÉJEFF; D.$^{15.5 \text{ bis } 16.5}$ von uralischen Platinkörnern 17.4736 bis 17.3716, G. OSANN (*Pogg.* **73**, (1848) 605); D. von brasilianischem: von Condado 16.26 (an 1.02 g von kleinen Blättchen), 16.34 (an 4.82 g von großen Stücken); vom Corrego das Lagens 18.13 (an 0.1174 g von größeren Proben), 20.48 (an 0.7654 g von kleinen Proben). HUSSAK. — Eingewachsene Platinkörner in einem kleinen Glimmerkristall (vom Ural) beschrieb ALEXEJEFF (*Russ. Miner. Ges., 24. Oktober* **1867**). Einlagerungen von Osmiridium-Blättchen in Pt wurden überein-

stimmend mit russischen Platinwürfelchen auch an eisenreichem Pt vom Rio Abaete (Minas Geraes) nachgewiesen. HUSSAK. — *Magnetismus*: Manche Körner (auch Klumpen, besonders von Nischne-Tagilsk) zeigen starken polaren Magnetismus. N. VON KOKSCHAROFF (*Bull. Acad. Pétersb.* **7**, (1866) 177; **11**, (1867) 79; *J. B.* **1866**, 912). Von brasilianischem Pt ist stark magnetisch das vom Rio Abaete (mit viel Fe-Gehalt), ganz unmagnetisch das von Condado (ohne Fe). HUSSAK. Die Eigenschaft des polaren Magnetismus hängt vom Fe-Gehalt ab, und zwar in bestimmtem, jedenfalls nicht zu hohem Prozent-Satz. So sind Legierungen mit 99 %, 75 % oder 50 % Fe zwar stark magnetisch, aber nicht polar, wohl aber solche mit 21.6 % oder 16.87 % Fe. Andererseits erweist sich natürliches Pt mit nur wenig Fe nicht als polarmagnetisch. DAUBRÉE. Ueber künstliche Nachbildung von magnetischem Platinerz s. DAUBRÉE (*a. a. O.*, 526; *Ann. Min.* [7] **9**, (1876) 123; *J. B.* **1875**, 1195); SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. DEBRAY (*Compt. rend.* **89**, (1879) 587); ST. MEUNIER (*Compt. rend.* **110**, (1890) 254). Die magnetischen Körner von Nischne-Tagilsk enthalten nicht so viel mehr Fe als die unmagnetischen, um den Magnetismus damit erklären zu können. Vielleicht ist Ir die Ursache. G. ROSE (*Reise nach dem Ural* **1842**, II, 389). In einem magnetischen Pt fand A. TERREIL (*Compt. rend.* **82**, (1876) 1111; *Bull. soc. chim.* [2] **25**, (1876) 482; *Ber.* **9**, (1876) 850) neben 8.18 % Fe auch 0.75 Ni. S. a. über die magnetischen Eigenschaften von Platinerz T. WILM (*Ber.* **16**, (1883) 664); D. T. DAY u. R. H. RICHARDS (*Min. Ind.* **15**, (1907) 400).

d) *Platingehalte der Erzvorkommen.* α) *Gehalt der Lager an Platin.* α¹) *Allgemeines.* — Der durchschnittliche Gehalt der Erdkruste an Pt braucht kein geringerer zu sein als der an Gold. F. BEYSCHLAG, P. KRUSCH u. J. H. L. VOGT (*Die Lagerstätten d. nutzbaren Miner. u. Gesteine, Stuttgart* **1910**, I, 156). — Aus den Angaben von WYSSOTZKY (*Bull. comité géol. Pétersb.* **22**, (1903) 533) geht hervor, daß im Gebiet des Touraflusses (Ural) der Pt-Gehalt der Seifenlager steigt, je näher diese dem Muttergestein des Pt, den Peridotiten und damit verbundenen basischen Eruptivgesteinen, gelegen sind. Ganz ähnliche Verhältnisse scheinen auch im Tale des Rio Abaete (Minas Geraes, Brasilien) möglich zu sein. E. HUSSAK (*Z. prakt. Geol.* **14**, (1906) 286).

α²) *Einzelne Vorkommen. Ural*: Die Platinseifen des Hauptdistrikts des Urals enthalten 2.6 g bis 40 g, durchschnittlich 6 bis 8 g in 1 cbm. P. KRUSCH (*Die Unters. u. Bewertung von Erzlagerstätten, Stuttgart* **1911**, 387). Dunit von Gorablagodatj enthält auf 1 t 93 bis 110 g feinen Pt-Staub. BEYSCHLAG, KRUSCH u. VOGT (*a. a. O.*, I, 339). Im Kamenka-Fluß im Utkinsky-Revier beträgt der Gehalt der Seifen rund 20 Doli (0.88 g) auf 100 Pud (1638 kg). ANONYMUS (*Bergwirtschaftl. Mitt.*, *April* **1911**; *Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **60**, (1912) 168). Primär findet sich in Nischne-Tagilsk im Gestein 0.0107 % Platin. A. INOSTRANZEFF (*Compt. rend.* **116**, 155; *C.-B.* **1893** I, 623). Bei Nikolaje Pawdinsk ist der Durchschnittsgehalt der Seifen 7.5 g Pt auf 1 cbm. A. F. STAHL (*Chem. Ztg.* **21**, 394; *C.-B.* **1897** II, 58). Über den Gehalt der Erze des Ural an Pt s. a. HAUTPICK (*Min. J.* **1909**, 578). — *Nordamerika:* Proben von über 60 nordamerikanischen Placer-Gruben ergaben, alle zusammengenommen, auf 1 T. Au ½ T. Pt-Metalle; 4 Proben von Californien [s. die näheren Fundorte im Original] einen Wert an Pt-Metallen in 1 Tonne von 50.97, 177.08, 681.31, 1934.18 $. Mit diesen Zahlen sind die Gehalte der Proben aus andern Staaten auch nicht annähernd vergleichbar. D. T. DAY (*Bull. Am. Inst. Min. Eng.*, *Februar* **1900**; *Min. Ind.* **9**, (1901) 520). Am Tulameen-River (British-Columbia) größere Klumpen mit bis 4 g Platinerz in 0.25 cbm. DONALD (*Eng. Min. J.* **1893**, Nr. 9; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **52**, (1893) 210). Im Polydymit von Sudbury 0.0060 bis 0.0240 % Pt, in dessen Muttergestein 0.0087 %. F. W. CLARKE u. CH. CATLETT (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **64**; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **37**, (1889) 372; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **52**, (1893) 119). Im Waschgold von Point Orford (Calif.) finden sich 10 % bis 30 % Platinschüppchen. BLAKE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **18**, 156; *J. B.* **1854**, 806). Im Silbererz von Austin (Nev.) 11.75 % PtS. J. L. BEELER (*Am. J. Pharm.* [4] **1**, 348; *C.-B.* **1871**, 600). Im Cu-Ni-Pt-Erz von Bunkerville (Nev.) ⅓ oz. Pt [auf die Tonne?] (bei 4 % Cu und 2.5 Ni). ANONYMUS (*Min. Ind.* **16**, (1908) 781). Im Au von Comstock Lode 0.15 % Platin. ATTWOOD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **9**, (1875) 229). Der schwarze Sand an der Flußmündung des Hootalinkwa- und Thirty-Miles-River (Nordwest-Territorium) enthält in 1 t 97 oz. Pt (und 2 oz. Iridosmium). R. P. ROTHWELL (*Min. Ind.* **7**, (1899) 569; **8**, (1890) 190). — *Europa:* Im Goldsand des Rheins auf 2400 T. 1 T. Platin. FR. DÖBEREINER (*Arch. Pharm.* [2] **25**, (1841) 27). Im Silber von Commern und Mechernich (Eifel) 0.0058 % Pt (und 0.0053 Pd). Auf ein Gesamt-Scheidequantum von fast 500000 kg Ag erhält man 12 kg Pt (und 2 kg Pd). H. RÖSSLER (*Ann.* **180**, (1876) 243). Im Bleiglanz

der Gruben von Confolens und Alloué (Dep. Charente, Frankreich) auf 50 kg 57 g Platin. D'ARGY (*Acad. Paris, 4. November* **1833**). Im Au von Kongsberg (Norwegen) (aus dem dortigen Ag) 5.5 % Platin. SAMELSEN bei C. HINTZE (*Handb. Miner., Leipzig* **1904**, I, 1, 229). In den Erzen von Boicza (Siebenbürgen) 0.059 ‰ Pt. In dem aus den Erzen durch Schmelzen ausgeschiedenen Au 6 % Pt. Die rohen Fruevaner Schlieche mit 20 g Feingold auf 1 t enthalten 7 g oder 0.060 ‰ Platin. H. VOGEL (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **39**, (1891) 32; *Berg-u. hüttenm. Ztg.* **50**, (1891) 93). — *Sonstige Fundorte:* Ein Goldklumpen aus Guyana, vom Ufer des Approuague, enthielt 0.4196 g Pt, 0.1818 Au, 0.1839 Ag und 0.2056 Cu (Summe 0.9909). H. DAMOUR (*Compt. rend.* **52**, (1861) 689). — Auf den Goldwäschen von Poelo-Ary (Borneo) findet sich 1 T. Pt auf 10 T. Gold. L. HORNER (*Pogg.* **55**, (1842) 526). Das Verhältnis von Pt zu Au ist auf Borneo zu Plaghary (im Tanak-Lavet) 1 : 10 (in den dortigen 3 Pt führenden Au-Wäschen, unter 22 überhaupt bestehenden), zu Katapan 1 : 5, zu Soengi-Matjan 1 : 20. SCHWANER bei BLEEKERODE (*Pogg.* **103**, (1858) 658). In einer Probe Au von Burma fanden sich 2.53 % Pt (und 7.04 % Iridosmium). R. ROMANIS (*Chem. N.* **54**, (1886) 278). — Auf der Spring Grove Farm (Capkolonie) enthält 1 t 1.6 oz. (1.2 oz. Au und 1.7 oz einer Legierung von Pt, Ir und Os), ANONYMUS (*Min. Ind.* **15**, (1907) 652); in den Distrikten Grahamstown und Port Elizabeth durchschnittlich 1 oz. ANONYMUS (*Min. Ind.* **16**, (1908) 782). — 1 t Cu-S-Erz der Thomson-River-Grube in Walhalla (Victoria) weist 17 dwt. Pt auf. ANONYMUS (*Min. Ind.* **15**, (1907) 653). Bei Hartley's Creek (Neuseeland) enthält 1 t 0.167 bzw. 0.054 oz. Pt (und 1.2 bzw. 0.4 oz. Ag). ANONYMUS (*Min. Ind.* **16**, (1908) 783).

β) Erzanalysen. — Die Zus. des derselben primären Lagerstätte im Dunit entstammenden Erzes schwankt ziemlich erheblich. Die Erze benachbarter Dunit-Lagerstätten sind nicht analog. Augenscheinlich aber entspricht jeder Lagerstätte eine bestimmte und in gewisser Hinsicht charakteristische Platinerzsorte. Die aus Pyroxeniten gewonnenen Erze weisen eine gleichmäßigere Zus. auf als die aus dem Dunit stammenden. L. DUPARC u. H. C. HOLTZ (*Miner. Mitt.* [2] **29**, 498; *C.-B.* **1911** II, 100). Das an Chromite mit wenig Fe_3O_4 gebundene Pt ist arm an Os und Fe, während an Fe_3O_4 reicher Chromit Pt mit viel Os und Fe enthält. L. DUPARC u. S. PIÑA Y RUBIES (*Bull. soc. franç. minér.* **36**, 20; *C.-B.* **1913** II, 988). [Einzelheiten über das Analysenmaterial und Untersucher s. am Ende der Tabelle unter den einzelnen Nummern]:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Pt	90.654	90.24	89.05	88.98	88.87	87.50	86.50	86.20	86.16	85.97
Pd	0.618	Spur	2.35	0.99	1.30	1.05	1.10	0.50	0.35	0.75
Rh	1.349	} 2.42	4.60	} 3.51	4.44	1.20	1.15	1.40	2.16	0.96
Ir	0.685		Spur		0.06	0.05		0.85	1.09	0.98
Ru										
Os	2.107		Spur		Spur	0.01				0.54
Os-Ir	1.159	0.68	Spur	0.33	0.11	1.50	1.40	0.95	1.91	
Au								1.00		
Fe	1.517	6.66	3.40	7.03	10.32	8.60	8.32	7.80	8.03	6.54
Cu	0.729		0.59	0.08		0.65	0.45	0.60	0.40	0.86
Sand	} 0.233							0.95	0.97	1.60
Verlust							1.08			1.30
Summe	99.051	100.00					100.00	100.25	101.17	100.00

	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.
Pt	85.50	85.109	85.05	84.95	84.80	84.34	84.30	84.28	84.05	83.984
Pd	0.60	1.200	0.80		1.00	1.66	1.06	1.96	} Spur	0.221
Rh	1.00	0.746	} 2.98	} 4.64	2.07	3.13	3.46	3.20		0.162
Ir	1.05	0.335			1.02	2.52	1.46	Spur	1.72	1.577
Ru										
Os					1.01		1.03		Spur	
Os-Ir	1.10	0.642	0.28	1.54		1.56			6.90	4.412
Au	0.80	1.890		1.12						
Fe	6.75	8.195	10.88	6.94	8.28	7.52	5.31	9.06	5.52	7.573
Cu	1.40	0.460	0.03	Spur	0.64	Spur	0.74		1.76	0.516
Sand	2.95	} 1.583		0.81		0.19	0.60	} 0.93		
Verlust							1.92			
Summe	101.15	100.160			98.82	101.23	100.00	99.43	99.95	98.445

	21.	22.	23.	24.	25.	26.	27.	28.	29.	30.
Pt	83.76	83.54	83.49	83.38	83.19	83.07	82.81	82.81	82.72	82.60
Pd	3.64	0.23	1.94	3.03		0.26	3.10	Spur	0.17	
Rh		} 3.63	3.17		} 3.00	0.59	0.29		1.38	
Ir	3.61		Spur	1.69		1.91	0.63		1.16	0.66
Ru										
Os										
Os-Ir	0.70	0.76	0.93	1.64	4.41	1.80			1.17	3.80
Au										0.20
Fe	Spur	11.51	8.98	Spur	8.70	10.79	11.04	9.62	11.58	10.67
Cu	1.12	0.15		Spur		1.30	0.40	Spur	1.77	0.13
Sand										
Verlust				2.25						
Summe	92.83		98.51	91.99		99.72	100.32		99.95	98.36

	31.	32.	33.	34.	35.	36.	37.	38.	39.	40.
Pt	82.46	82.16	81.5	81.34	81.02	81.02	80.87	80.44	80.28	80.05
Pd	0.23	0.25	0.05	0.30	0.93		1.30		0.23	2.03
Rh	2.35	2.19	2.9	2.14	1.98		4.44	} 4.20	} 1.30	1.05
Ir	1.21	1.00	0.9	2.42	0.98		0.06			2.50
Ru										
Os			0.06		0.95					Spur
Os-Ir	1.38	1.89	2.50	0.57		3.33	0.11	5.41	0.47	2.51
Au										
Fe	11.23	11.50	7.35	11.48	7.91	8.18	10.92	9.60	14.69	11.04
Cu	0.46	0.21	0.60	1.13	0.61	3.14	2.30		2.23	1.02
Sand					4.40					
Verlust										
Summe	99.50	99.20		99.38	98.78	99.68	100.00			

	41.	42.	43.	44.	45.	46.	47.	48.	49.	50.
Pt	80.03	80.00	79.85	79.82	79.150	79.130	78.99	78.94	78.92	78.872
Pd	1.20	1.00	1.95	0.34	0.800	0.598		0.28	0.24	Spur
Rh	0.61	2.50	0.65	3.39	0.400	0.360	} 5.31	0.86	2.87	
Ir	9.15	1.55	4.20	4.29	3.000	2.969		4.97	3.97	0.289
Ru										
Os	1.35			1.13	0.984				Spur	Spur
Os-Ir		1.40	4.95		1.075	4.108	1.45	1.96		2.849
Au		1.50	0.55		0.200					
Fe	6.45	7.20	4.45	9.38	6.965	10.493	14.77	11.04	11.52	12.847
Cu	1.02	0.65	0.75	0.28	1.676	1.838		0.70	0.25	2.396
Sand		4.35	2.60		5.750					} 1.904
Verlust			0.05					1.25	1.44	
Summe	100.09	100.15	100.00	98.63	100.000	99.496		100.00	100.00	99.156

	51.	52.	53.	54.	55.	56.	57.	58.	59.	60.
Pt	78.75	78.63	78.54	78.43	78.38	77.50	77.48	77.14	76.97	76.82
Pd	0.15	0.20		0.09	0.17	0.85		0.22		1.14
Rh	} 3.96	2.79	} 4.48	1.70	2.79	2.80	} 6.35	2.74		1.22
Ir				1.04	5.32	1.45		5.10		1.18
Ru										
Os										
Os-Ir	0.71	0.46	4.35	3.77	0.32	2.35	2.12			7.90
Au										1.22
Fe	15.67	15.57	13.07	9.78	11.72	9.60	14.71	12.13	10.97	7.43
Cu	0.56	1.66		3.89	0.28	2.15		0.34	1.04	0.88
Sand						1.00				2.41
Verlust						2.30				
Summe				99.97	98.98	100.00		98.65	90.43	100.28

	61.	62.	63.	64.	65.	66.	67.	68.	69.	70.
Pt	76.60	76.50	76.40	76.39	76.22	75.90	75.71	75.37	75.1	74.67
Pd	1.88	1.30	1.40	}	1.87	Spur	}		1.1	0.18
Rh	2.51	1.95	0.30	} 6.14	2.50	1.30	} 11.05	8.04	3.5	2.26
Ir	Spur	0.85	4.30	}	Spur	1.30	}		2.6	0.83
Ru										
Os										
Os-Ir		7.55	0.50	0.57	0.50	9.30		1.35	0.6	2.30
Au		1.20	0.40						0.4	
Fe	17.39	6.10	11.70	16.60	17.30	10.15	12.88	14.58	8.1	15.54
Cu	0.37	1.25	4.10		0.36	0.41	0.36		1.0	1.98
Sand	} 0.50	1.50	1.40			1.12				
Verlust	}	1.25								
Summe	99.35	100.00	100.50		98.75	99.48	100.00			97.76

	71.	72.	73.	74.	75.	76.	77.	78.	79.	80.
Pt	74.61	73.99	73.70	73.58	73.42	72.96	72.641	72.61	72.07	71.94
Pd	1.36	21.77	0.23	0.30	0.15	21.82	0.564	0.23	0.19	0.14
Rh	3.52		3.12	1.15	2.30		1.989	3.10	2.57	2.76
Ir	1.30	0.08	1.15	2.35	1.12	0.88	0.815	1.14	1.14	1.18
Ru										
Os	Spur				Spur		0.326	Spur		
Os-Ir	14.32		2.56	2.30			1.161		10.51	2.87
Au	0.39						0.767			
Fe	5.08	0.10	16.65	12.98	15.88	Spur	3.855	17.13	8.59	15.79
Cu	0.15		1.47	5.20	2.01		0.285	0.32	3.39	3.72
Sand							} 15.702			
Verlust				2.14	2.50		}	1.94		
Summe	100.73	96.86	98.88	100.00	100.00	96.08	99.123	100.00	100.15	98.40

	81.	82.	83.	84.	85.	86.	87.	88.	89.	90.
Pt	71.870	71.20	71.20	70.56	70.21	70.15	68.95	68.72	68.19	64.65
Pd	} 1.286	1.95	0.18	0.22	1.41	0.20	0.21	0.20	0.26	}
Rh	}	1.50	3.46	} 3.40	0.50	3.61	3.30	2.48	3.10	} 3.58
Ir	7.920	2.40	1.15	}	6.13	1.03	1.34	4.73	1.21	}
Ru										
Os	8.910	0.05			1.15					
Os-Ir		2.65	3.85	1.02		3.87	3.75		14.62	20.07
Au					3.97					
Fe	5.866	13.40	17.73	14.04	5.80	18.90	18.93	15.58	7.87	11.47
Cu	0.430	6.70	0.50	0.59	0.34	1.16	1.59	0.30	3.09	
Sand					} 8.86					
Verlust					}					
Summe	96.2		98.07		100.00	98.92	98.07	98.37	100.29	

	91.	92.	93.	94.	95.	96.	97.	98.	99.	100.
Pt	63.30	61.40	59.8	57.750	55.44	54.272	52.927	52.114	51.45	48.920
Pd	0.10	1.80	1.5	0.250	0.49	0.508	1.150	0.288	0.15	0.981
Rh	1.80	1.85	1.5	2.450	6.86	1.117	0.791	0.362	0.65	0.300
Ir	0.70	1.10	2.2	3.100	27.79	0.779	0.271	0.831	0.40	0.354
Ru										
Os				0.816	Spur	2.058	0.418	0.878		Spur
Os-Ir	(22.55)	26.00	25.0	27.650		20.968	20.588	38.173	37.30	44.158
Au	0.30	1.20	2.4					1.803	0.85	
Fe	6.40	4.55	4.3	6.790	4.14	3.081	5.041	3.218	4.30	4.033
Cu	4.25	1.10	1.1	0.200	3.30	0.508	0.352		2.15	Spur
Sand		1.20	1.2			} 14.496	16.950	1.602	} 3.00	} 0.559
Verlust			0.8	0.991		}			}	}
Summe		100.20	100.0	100.000	98.02	97.787	98.488	99.269	100.25	99.305

	101.	102.	103.	104.	105.	106.	107.	108.
Pt	46.711	45.70	43.480	39.047	37.802	19.64	10.08	2.54
Pd	Spur	0.85	0.070	0.890	0.870	0.89	Spur	
Rh	0.097	2.65	0.250	0.439	1.241		1.51	0.95
Ir	0.923	0.95	0.250	1.015	1.343	76.80	55.24	15.91
Ru							5.85	1.15
Os	0.633		0.240	(1.034)	(2.328)		27.32	2.48
Os-Ir	24.476	2.85	41.320	49.669	47.013			
Au		3.15		0.969				
Fe	4.225	6.80	3.690	3.769	1.996		Spur	7.43
Cu	0.206	1.05	0.330	0.327	0.486	1.78		
Sand	} 22.584	35.95	} 10.560	2.841	6.921			
Verlust		0.05						
Summe	99.855	100.00	100.190	100.000	100.000	99.11	100.00	

1. Von Colombia (Südamerika), ANONYMUS (*16. Annual Report U. St. Geol. Surv.* **1894/95**, II, 633; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **55**, (1896) 401); 2. von Californien, GENTH (*Arch. Pharm.* **75**, (1853) 310); 3. von Nischne-Tagilsk, S. KERN (*Chem. N.* **35**, 88; *C.-B.* **1877**, 287); 4. vom Gussewa-Fluß (Ural), aus Pyroxenit, L. DUPARC (*Arch. phys. nat.* [4] **31**, (1911) 456); 5. von Nischne-Tagilsk, P. KRUSCH (*Die Unters. u. Bewertung von Erzlagerstätten, Stuttgart* **1911**, 388); 6. von Gorablagodatj, auch mit 84.50 % Pt, nach SCHNABEL (*Handb. Metallhüttenk.*, 2. Aufl., *Berlin* **1904**, II, 806); 7. von Gorablagodatj (der Wert 1.08 gilt für Os + Verlust), BERZELIUS (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1828**, 113); 8. von Choco, DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **56**, 449; *J. B.* **1859**, 767); 9. von Choco, mit 0.10 % Mn, SVANBERG (*Pogg.* **36**, (1835) 491); 10. von Gorablagodatj, mit 0.50 % CaO, CLAUS (*Beitr. z. Kenntnis der Platinmetalle, Dorpat* **1854**, 60; *J. B.* **1855**, 905); 11. von Californien, DEVILLE u. DEBRAY; 12. von Ecuador, [Literatur wie (1)]; 13. vom Schoumikla-Fluß, aus Pyroxenit, DUPARC; 14. von Ecuador, aus den Waschungen der Esmeraldas Placer-Depositen, mit einer Spur Ag, ANONYMUS (*Min. Ind.* **9**, (1901) 520); 15. aus Colombia, CLAUS; 16. vom Pinto, mit 0.31 % Mn, SVANBERG; 17. von Barbacoas, große Körner, mit 0.12 % CaO, BERZELIUS; 18. von Gorablagodatj, D. 17.72 (der Wert 0.93 gilt für Osmiridium, Sand, CaO und Verlust), MUCHIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **56**, (1859) 449); 19. von Colombia (Südamerika), PUFAHL bei KRUSCH; 20 von Rußland, [Literatur wie (1)]; 21. vom Corrego das Lagens (Brasilien), FLORENCE bei E. HUSSAK (*Z. prakt. Geol.* **14**, (1906) 291); 22. von Koswinski, Kitlim-Fluß (Ural), aus Dunit, DUPARC (*a. a. O.*, 443); 23. von Kuschwinsk (Gorablagodatj), nichtmagnetische Körner, D. 17.726, MUCHIN bei KOKSCHAROFF (*Miner. Rufsl.*, V, 183); 24. [wie 21.], HUSSAK; 25. vom Iss (Swetlibor, Ural), aus Dunit, (die Zahl für Pd, Ir und Rh schließt auch den Cu-Gehalt ein), DUPARC (*a. a. O.*, 442); 26. von Nischne-Tagilsk, OSANN (*Pogg.* **13**, (1828) 286); 27. von New York, einschließlich 2.05 % Ganggestein, COLLIER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **21**, (1881) 123); 28. vom Rio Abaete (Brasilien), frei von Au, stark magnetisch, D. 17.5, einschließlich 7.57 % Unlöslichem, HUSSAK (*a. a. O.*, 287); 29. von Nischne-Turinsk (Ural), W. FLORENCE bei HUSSAK (*a. a. O.*, 286); 30. von Borneo, M. BÖCKING (*Ann.* **96**, 243; *J. B.* **1855**, 905); 31. von Nischne-Tagilsk aus ursprünglich schwarzen Körnern durch Waschen mit Säuren erhaltene [s. a. Nr. 34 und 86] graue, D. 16.439, nichtmagnetisch, MUCHIN; 32. von Nischne-Tagilsk, durch Waschen des anfänglich weißen Erzes erhaltene [s. a. Nr. 55, 71, 73, 80, 83] graue Körner, D. 16.54, nichtmagnetisch, MUCHIN; 33. von Gorablagodatj, KRUSCH; 34. von Nischne-Tagilsk, wie 31. erhaltene silberweiße Körner, D. 17.22, nichtmagnetisch, MUCHIN; 35. amerikanisches Erz, mit einer Spur CaO, CLAUS; 36. von Nischne-Tagilsk, magnetisch, der Wert für Pt mit Spuren Ir, für Osmiridium mit in Königswasser unl. Platinmetallen, ferner Spur Ag, 0.75 Ni, 1.75 Cr_2O_3, 1.01 FeO, 0.37 Al_2O_3, 0.13 SiO_2, Spuren von Al-, Mg-, Fe-Silikaten, TERREIL (*Compt. rend.* **82**, (1876) 1116); 37. vom Ural, OSANN (*Pogg.* **8**, (1826) 505); 38. [wie 25.], DUPARC; 39. von Wéressowy Ouwal (Ural), aus Dunit, DUPARC (*a. a. O.*, 443); 40. von Gorablagodatj, nach SCHNABEL; 41. ohne Fundortangabe, einschließlich 0.28 % Ru, S. KERN (*Compt. rend.* **85**, (1877) 72; *Chem. N.* **36**, (1877) 4); 42. von Choco, DEVILLE u. DEBRAY; 43. von Californien, DEVILLE u. DEBRAY; 44. von Californien, nach Abzug von 27.65 % beigemengtem Osmiridium, WEIL (*Dingl.* **153**, (1859) 41; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **19**, (1860) 20); 45. von Feuerland, das Os zusammen mit Verlust aus der Differenz ber., KYLE (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **38**, (1890) 402); 46. von Britisch Columbia. [Literatur wie bei 1.]; 47. von Nischne-Tagilsk, Solowiewsky-log, aus Dunit, (die Zahl für Pd, Ir und Rh schließt auch den Cu-Gehalt ein). DUPARC (*a. a. O.*, 442); 48. von Nischne-Tagilsk, BERZELIUS; 49. von Nischne-Tagilsk, einschließlich 1.09 % Unlöslichem, MUCHIN bei KOKSCHAROFF (*Beiträge zur Miner. Rufsl.* V, 184); 50. von Rußland, [Literatur wie bei 1.]; 51. vom Wissym-Fluß, Ural, aus Dunit, DUPARC; 52. vom Tschauch-Fluß, Ural, aus Dunit, DUPARC; 53. vom Tilaï-Fluß, Koswinsky (Ural), aus Dunit, (die Zahl für Pd, Ir und Rh schließt auch den Cu-Gehalt ein), DUPARC (*a. a. O.*, 443); 54. von

Britisch Columbia (Granite Creek), D. 16.095, der (38 %, betragende) polarmagnetische Teil des Erzes, außerdem mit 1.27 % Chromit, G. C. HOFFMANN (*Proc. Soc. Canada*; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **35**, 257; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **48**, 62; *C.-B.* **1888**, 679; **1889** I, 450); 55. von Nischne-Tagilsk, wie 32. erhaltene silberweiße Körner, D. 17.21, nichtmagnetisch, MUCHIN; 56. von Rußland, DEVILLE u. DEBRAY; 57. von Nischne-Tagilsk, Bielogorsky-log, aus Dunit, (die Zahl für Pd, Ir und Rh schließt auch den Cu-Gehalt mit ein), DUPARC (*a. a. O.*, 442); 58. von Nischne-Tagilsk, graue Klumpen, D. 16.72, außerdem 0.98 % Unlösliches, MUCHIN; 59. vom Ural (ohne besondere Fundortangabe), größere Körner, D. 14.92, stark magnetisch, FRENZEL (*N. Jahrb. Miner.* **1874**, 684); 60. von Choco, DEVILLE u. DEBRAY; 61. von Gorablagodatj, D. 14.25, MUCHIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **56**, (1859) 449); 62. von Californien, mit 0.55 % Pb (?), DEVILLE u. DEBRAY.; 63. von Rußland, DEVILLE u. DEBRAY; 64. von Nischne-Tagilsk, Arkhipowsky-log, aus Dunit, (die Zahl für Pd, Ir und Rh schließt auch den Cu- und Ru-Gehalt mit ein), DUPARC; 65. von Kuschwinsk (Gorablagodatj), magnetische Körner, D. 14.25, MUCHIN bei KOKSCHAROFF; 66. von Fifield (Neusüdwales), mit einer Spur Pb, C. H. MINGAYE (*Min. Ind.* **5**, (1897) 458); 67. von Goenoeng Lawak, Borneo, rundliche Plättchen, durch den Magnet ausziehbarer Anteil, BLEEKERODE (*Pogg.* **107**, (1859) 189); 68. von Nischne-Tagilsk, Kroutoï-log, aus Dunit, (die Zahl für Pd, Ir und Rh schließt auch den Ru- und Cu-Gehalt mit ein), DUPARC; 69. von Nischne-Tagilsk, außerdem 4.5 % Rückstand, LEPLAY (*Dingl.* **203**, (1872) 153); 70. aus Neuseeland aus der Nähe von Orepuki, Otago, rundliche oder eiförmige Schuppen, im Os-Ir-Rückstand 59.63 % Ir, R. A. FARQUHARSON (*Trans. New-Zealand Inst.* **43**, 448; *Z. Kryst.* 52, 419; *C.-B.* **1913** II, 899); 71. von Nischne-Tagilsk, wie 32. erhaltene graue Körner, D. 14.63, magnetisch, MUCHIN; 72. von Condado (Brasilien), einschließlich 3.14 % Os + Rh und 0.92 Unlöslichem, FLORENCE bei HUSSAK (*a. a. O.*, 289); 73. von Nischne-Tagilsk, wie 32. erhaltene graue Körner, D. 14.823, magnetisch, MUCHIN; 74. von Nischne-Tagilsk, BERZELIUS; 75. von Nischne-Tagilsk, einschließlich 2.62 % Unlöslichem, MUCHIN; 76. von Condado (Brasilien), einschließlich 3.92% Rh + Os und 0.42 % Unlöslichem, HUSSAK; 77. von Colombia (Südamerika), [Literatur wie 1.]; 78. von Nischne-Tagilsk, einschließlich 3.53 % Unlöslichem, MUCHIN; 79. von Granite Creek, Canada, einschließlich 1.69 % Ganggestein, HOFFMANN (*Trans. Soc. Canada* 5, (1887) 17); 80. von Nischne-Tagilsk, wie 32. erhaltene schwarze Körner, D. 13.52, magnetisch, MUCHIN; 81. von Borneo, mit 0.658 % Hg, 0.420 Fe_2O_3, 2.420 Mineralien, BLEEKERODE (nach *Muspratt's Techn. Chem.*, 4. Aufl., *Braunschweig* **1900**, VII, 261); 82. von Nischne-Tagilsk, KERN; 83. von Nischne-Tagilsk, wie 32. erhaltene schwarze Körner, D. 13.52, nichtmagnetisch, MUCHIN; 84. vom Sissym-Fluß, Ural, aus Dunit, DUPARC (*a. a. O.*, 442); 85. von Borneo, mit 1.15 % Fe_2O_3 und 0.50 % CuO, BLEEKERODE (*Pogg.* **103**, 656; *J. B.* **1859**, 675); 86. von Nischne-Tagilsk, wie 31. erhaltene schwarze Körner, D. 14.143, nichtmagnetisch, MUCHIN; 87. von Nischne-Tagilsk, schwarze Körner, D. 13.351, MUCHIN; 88. von Nischne-Tagilsk, kleine fast bleigraue Klumpen, D. 11.73, einschließlich 6.36 Unlöslichem, MUCHIN; 89. von Granite Creek (British Columbia), D. 17.015, der unmagnetische Teil des Erzes (vgl. 28.), außerdem 1.95% Chromit, HOFFMANN; 90. vom Joff-Fluß, Ural, aus Dunit, (die Zahl für Pd, Rh und Ir schließt auch den Gehalt an Cu und Ru ein), DUPARC (*a. a. O.*, 443); 91. von Californien, mit 0.60 % Hg, KROMEYER (*Arch. Pharm.* [2] **110**, 14; *J. B.* **1862**, 707); 92. von Australien, DEVILLE u. DEBRAY; 93. von Australien, DEVILLE u. DEBRAY; 94. von Californien, WEIL (*Génie Indust.* **17**, (1859) 262; *Dingl.* **153**, (1859) 41); 95. von El Choco (Brasilien), SVANBERG (*Pogg.* **36**, (1835) 471); 96. von Oregon, [Literatur wie 1.]; 97. von Californien, [Literatur wie 1.]; 98. von Colombia (Südamerika), [Literatur wie 1.]; 99. von Oregon, DEVILLE u. DEBRAY; 100. vom Ural, [Literatur wie 1.]; 101. von Oregon, [Literatur wie 1.]; 102. von Spanien, DEVILLE u. DEBRAY; 103. von Oregon, (Literatur wie 1.]; 104. von Oregon, der Wert für Os aus der Differenz ber., [Literatur wie 1.]; 105. von Colombia (Südamerika), der Wert für Os aus der Differenz ber., [Literatur wie 1.]; 106. Platiniridium von Nischne-Tagilsk, SVANBERG (*Pogg.* **36**, (1835) 471); 107. Osmiridium [hier schon angeführt wegen des hohen Platingehalts, weitere Analysen von Osmiridium s. bei diesem], CLAUS; 108. Platinrückstände, von durch Cl aufschließbaren Bestandteilen, außerdem 0.63% CaO, 0.43 MgO; durch Schmelzen mit KOH aufgeschlossene Bestandteile: 28.81 % Cr_2O_3, 23.00 FeO, 5.05 Al_2O_3, 8.87 SiO_2, 0.80 CaO + MgO, ferner Reste von Platinmetallen, Summe 98.05. CLAUS. — Über die Zus. von uralischem Platinerz s. a. M. M. KOSITZKY (*Verh. miner. Ges. Petersb.* **1844**, 165). — In verschiedenen Platinerzen wurde Tl nachgewiesen. H. N. WARREN (*Chem. N.* **55**, 241; *C.-B.* **1887**, 875).

A². *Sperrylith.* — Außer in gediegenem Zustande kommt Pt auch als $PtAs_2$, nach dem Einsender des Minerals, Sperry, von H. L. WELLS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **37**, (1889) 67; *Z. Kryst.* **15**, (1889) 285) Sperrylith genannt, vor. — [Hier folgen Angaben über die Fundorte und Lagerungsverhältnisse; sonstige Angaben s. bei $PtAs_2$.] — In der Vermillion-Grube (35 km westlich von Sudbury) im Distrikt von Algoma der Provinz Ontario (Canada) in Hohlräumen eines goldführenden Quarzes. WELLS. Dort in lockeren Verwitterungsprodukten von Kupferkies, Magnetkies und Nickeleisensulfiden; bisweilen Einschlüsse im Kupferkies,

nicht aber im Magnetkies; gef. neben 48.82 % Ni und 25.92 Cu u. a. 0.000420 Pt, 0.000056 Ir, 0.000057 Os, Spuren von Rh und Pd. T. L. WALKER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **1**, 110; *Z. Kryst.* **25**, 561; *C.-B.* **1896** I, 944). Das Erz von Sudbury enthält 0.0087 bis 0.024 Platin. F. W. CLARKE u. CH. CATLETT (*U. St. Geol. Surv. Bull.*; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **37**, (1889) 375). Vgl. ferner CLARKE u. CATLETT (*U. St. Geol. Surv. Bull.* Nr. **64**, (1890) 20, *Chem. N.* **67**, (1893) 53). Auch im Cowee Valley in Macon-Co. (Nord-Carolina) wurde Sperrylith an verschiedenen Stellen gef., W. E. HIDDEN u. PRATT (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **6**, (1898) 381); ferner in den Cu-Erzen der Rambler-Grube in Albany-Co. (Wyoming). ANONYMUS (*Min. Ind.* **10**, (1901) 536). Sperrylith kommt wahrscheinlich außer in den Alluvialsanden (Sudbury) auch in Adern vor. [Näheres im Original.] CH. BULLMAN (*Min. Ind.* **1**, (1893) 376). — Ueber den Zustand des Pt in den Cu-Ni-Erzen von Sudbury s. C. W. DICKSON (*Rev. Mét.* **1**, (1904) 219).

B. *Sonstige Vorkommen.* a) *Terrestrisch.* — In Spuren in einem Ag-Amalgam von Vital Creek, Britisch Columbia. RIOTTE u. LECKHARDT bei HOFFMANN (*Ann. Rep. Geol. Surv. Can.* **6**, (1892/93) *R.* 26). Sämtliches, nicht direkt aus der Scheidung stammende Ag ist platinhaltig. Bei der Scheidung der Kronenthaler zurückbleibendes Au enthält 0.2 % Platin. M. PETTENKOFER (*Bull. Akad. München* **1848**, 142; *Pogg.* **74**, (1848) 316; *Buchn. Repert.* [2] **47**, (1847) 72; *J. B.* **1847/48**, 453). S. hierzu (V. des Pt bei der Scheidung der Metalle der Münchener Münze) C. PALMSTEDT (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **9**, (1852) 220). V. in den Münzmetallen der New Yorker Münze (z. B. aus 143.29 T. Au: 6.50 T. Pt (und 10.50 T. Ir)): ANONYMUS (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **46**, (1887) 255). In 75.5 g Münzgold wurden 0.004 g Pt, entsprechend 0.0053 %, gef. E. PŘIWOZNIK (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **43**, (1895) 272). In deutschen Doppelkronen (1900 bis 1907) fanden sich 0.023 % Platin. F. MYLIUS u. C. HÜTTNER (*Ber.* **44**, (1911) 1327). Ein 20-Schilling-Stück von 1861 bestand aus vergoldetem Pt mit 91.5 % Pt, 5.0 Sb, 3.5 Cu, Spuren Bi und Eisen. H. S. SHREWSBURY (*Analyst* **37**, 7; *C.-B.* **1912** I, 711). — Käufliches $CuSO_4$ enthält Spuren Platin. M. VON LEUCHTENBERG (*J. prakt. Chem.* **41**, (1847) 222; *Dingl.* **106**, (1847) 35; *Bull. Acad. Pétersb.* **6**, (1848) 129; *J. B.* **1847/48**, 1022). In dem bei der Darst. von Ni aus kanadischem Magnetkies erhaltenen Bessemerstein fand G. LUNGE (*Z. angew. Chem.* **1894**, 37; *C.-B.* **1894** I, 401) 0.5 Unzen Pt auf 1 Tonne [also etwa 0.0017 %]. In 1000 g Borax wurde 1.3 mg Pt (und 0.02 mg Osmiridium) nachgewiesen. J. G. ROSE (*Chem. N.* **98**, 104; *C.-B.* **1908**, II, 1205). Kahlbaum's Elektrolytnickel enthielt 0.0023 % Pt, Elektrolytkobalt dagegen keines. E. T. ALLEN bei A. L. DAY u. R. B. SOSMAN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **29**, (1910) 155).

b) *Im Weltenraum.* — 16 Linien des Pt-Spektrums koinzidieren zweifellos mit Linien des Sonnenspektrums. [Angabe der Linien im Original.] C. C. HUTCHINS u. E. L. HOLDEN (*Phil. Mag.* [5] **24**, (1887) 325; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **34**, (1887) 451). Ueber das V. auf der Sonne s. a. H. M. VERNON (*Chem. N.* **61**, (1890) 51). — Im Meteoreisen von Coahuila und Toluca (Mexiko); in ersterem auf 608.6 g Fe 0.014 g Pt und 0.0015 g eines schwarzen Pulvers, wohl Ammoniumiridichlorid; in letzterem auf 464 g Fe einige Kristalle von K_2PtCl_6. J. M. DAVISON (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **7**, (1899) 4; *Min. Ind.* **7** (1899) 477). In Ni und Co enthaltendem Meteoreisen wurde Pt ebenfalls gef. von J. C. H. MINGAYE (*Min. Ind.* **7**, (1899) 477). Der Meteorit von Boogaldi (gef. 1900 in Neusüdwales) enthielt etwas Platin. A. LIVERSIDGE (*J. Proc. Soc. N. S. Wales* **1903**, 341; *N. Jahrb. Miner.* **1905** I, 395; *C.-B.* **1905** II, 701). Ueber Pt mit Meteoreisen s. a. G. OSANN (*Pogg.* **38**, (1856) 238).

C. *Produktion und Preis.* a) *Produktion.* — Hauptsächliches Prod.-Land ist Rußland. Es lieferte 1908 nach der offiziellen Statistik 156 792 troy Unzen (je 31.1 g), tatsächlich aber etwa 250 000 Unzen (wegen bedeutender Diebstähle der Arbeiter so viel mehr). Die Produktion schwankt sehr. Als zweitwichtigstes Land kommt Colombia in Betracht, mit 8800 Unzen im Jahre 1908; und schließlich folgen die Vereinigten Staaten mit 750 Unzen, Neusüdwales mit etwa 530 Unzen und Sumatra und Borneo mit 500 Unzen im Jahre 1908. P. KRUSCH (*D. Unters. u. Bewertung von Erzlagerstätten, Stuttgart* **1911**, 391). — Auf die Produktion im einzelnen kann hier nicht näher eingegangen werden. Vgl. z. B. für Rußland: A. DE KEPPEN (*Ann. Min.* [9] **5**, (1894) 192), CH. BULLMAN (*Min. Ind.* **1**, (1893) 388), KRUSCH (*a. a. O.*, 392), DE LAUNAY (*a. a. O.*, III, 746), L. DUPARC (*Arch. phys. nat.* [4] **15**, (1903) 397), C. BLÖMECKE (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **49**, (1890) 239); für Colombia: BULLMAN, DE LAUNAY; für Canada: BULLMAN, DONALD (*Eng. Min. J.* **1893**, Nr. 9; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **52**, (1893) 210), DE LAUNAY; für die Vereinigten Staaten: KRUSCH, BULLMAN; für Südamerika: BLÖMECKE; für Borneo: DE LAUNAY.

Das Pt und die Platinmetalle betreffende *Ausstellungsberichte*: Londoner Welt-Industrie-Ausstellung von 1862. ANONYMUS (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **21**, (1862) 289); P. TUNNER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **22**, (1863) 168); O. C. MARSH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **35**, (1863) 256). Pariser

allgemeine Industrie-Ausstellung von 1867. R. WAGNER (*J. prakt. Chem.* **102**, (1867) 125; *C.-B.* **1868**, 464). Wiener Ausstellung von 1873. R. W. RAYMOND (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **2**, (1873) 138; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **6**, (1873) 474); F. BEILSTEIN (*Die chem. Großindustr. zu Wien* **1873**; *C.-B.* **1874**, 176). Chicagoer Weltausstellung. G. LUNGE (*Z. angew. Chem.* **1894**, 7, 38). Antwerpener Ausstellung. E. ANDREOLI (*Rev. univers, 2. Febr.* **1895**; *Dingl.* **295**, 208; *C.-B.* **1895** II, 681).

b) *Preis.* — Das kg Pt kostete 1874: 1126 Mark, 1884: 950 Mark. ANONYMUS (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **44**, 220; *C.-B.* **1885**, 495). Vgl. a. ANONYMUS (*Min. Scient. Press*; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **34**, 244; *C.-B.* **1875**, 544; *Berg u. hüttenm. Ztg.* **35**, 410; *C.-B.* **1877**, 160); KOSMANN (*St. u. Eisen* **10**, 517; *C.-B.* **1890** II, 178). Preis für 1 troy-ounce (31.1028 g) in Dollar 1907: 38, 1908: 24.10, 1909: 29. CH. L. HENNING (*Die Erzlagerstätten d. Ver. Staaten v. Nord-Amerika, Stuttgart* **1911**, 246). In Pfund-Schilling-Sixpence betrugen die Preise von Roh- und raffiniertem Pt nach KRUSCH (*a. a. O.*, 393):

1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908
3. 9. 4	3. 13. 3	4. 3. 8	4. 7. 9	6. 15. 8	5. 12.	4. 10. 2
4. 4.	4. 6. 1	4. 8. 1	4. 10. 4	7. 19. 8	6. 18. 8	5. 2. 6

— Gewinnungskosten: ANONYMUS (*Min. Scient. Press, 10. September* **1898**); C. SCHNABEL (*Handb. d. Metallhüttenk.*, 2. Aufl., *Berlin* **1904**, II, 805).

IV. Darstellung. — *Uebersicht*: IV^a. Gewinnung des Elements. IV$^{a, 1}$. Aus dem Platinerz. A. Aufbereitung, S. 23. — B. Gewinnung, S. 24. — C. Reinigung, S. 29. — IV$^{a, 2}$. Aus Rückständen, S. 34. — IV$^{a, 3}$. Bildung durch Reduktion von Platinverbindungen, S. 40. — IV^b. Mechanische Verarbeitung, S. 44. — IV^c Verunreinigungen, S. 47.

IV^a. Gewinnung des Elements. IV$^{a, 1}$. *Aus dem Platinerz.* A. *Aufbereitung.* — Man verwäscht den mit metallischen und erdigen Beimengungen versetzten Platinsand mittels einfacher Maschinen, zieht Au durch Hg, Eisenerze durch Magnete aus und erhält einen Sand (Rohplatin, Platinerz) mit 20 bis 25 % fremden Beimengungen (Sand, Spinell, Zirkon, Magnet- und Titaneisen; Osmiridium; Legierungen von Pt mit Ir, Rh, Pd, Ru, Os, Fe u. a.; Au und häufig etwas Ag). Die Aufbereitung ist am vollkommensten ausgebildet in Rußland [vgl. VON TUNNER (*Rußlands Montanind.* **1871**, 78)]: Nach KUNZ bei ROTHWELL (*Min. Ind.* **1**, (1893) 379) bringt man den Sand (auf den Demidoff'schen Gruben) in eine rotierende konische Siebtrommel, woraus Pt und feiner Sand in einen Waschtrog fallen, während das Siebgrobe zur Seite gestürzt wird. Die Abgänge aus der ersten Abteilung des Trogs (in der sich das meiste Pt absetzt) gelangen in die zweite, wo sie mit W. aufgerührt werden. Die feineren Sande läßt man dann in eine Abzugsrinne ab und schafft die röscheren Teile fort. (Verarbeitung von 400 t Sand in 24 Stdn. mit durchschnittlichem Gewinn von 2.66 kg Pt. Sand mit weniger als 3 g Pt in der Tonne läßt sich nicht mit Vorteil verwaschen.) Nach VON ERNST (*Bergmännische Exkursion in den Ural, Hannover* 1892, 37; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **51**, (1892) 406) läßt man die Sande nach Abscheiden grober Geschicke über Holzherde fließen (größere, doch häufiger Handherde mit darüber befindlichem Eisensieb). In Jekaterinoslaw wird bei Anwesenheit von Au unter den etwas vertieften Raum der obersten Herdfläche Hg geträufelt. Nach LAURENT (*Ann. Min.* [8] **18**, (1890) 576; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **50**, (1891) 435) wäscht man (Avrorinski, Nischne-Tagilsk) in sibirischen Trögen, behandelt das erhaltene Platinpulver, das 0.2604 g Au in 1 kg aufweist, in Schalen mit Hg und W. und glüht das erhaltene Au-Amalgam. Das rückständige Pulver enthält 90 % Platin. [Analysen von Rohplatin siehe III, A^1, d, β), S. 17 ff.] KERL (*Muspratt's Chem.*, 4. Aufl., *Braunschweig* **1900**, VII, 259). In Rußland verwäscht man das platinhaltige Haufwerk im Sommer in Gerinnen (ähnlich den bei der californischen hydraulischen Au-Gewinnung angewendeten) mit Handarbeit, wenn genügend W. vorhanden ist; sonst mit Maschinen und zwar unter Benutzung von stehenden mit Rührwerken versehenen oder (am häufigsten) aus Separationstrommeln und Waschgerinnen bestehenden Waschmaschinen. [Näheres im Original.] Die erhaltenen reichen aus Pt, Chromit und einigen schwereren Mineralien bestehenden Sande werden zum Schluß nochmals auf einem kleinen Waschherde mit der „Kist" bearbeitet [vgl. das Original]. Zur Entfernung des Au reibt man den Sand in Holz-, Fe- oder Porzellanschalen mit Hg 1/2 Stunde lang, gießt das Amalgam ab und wiederholt den Prozeß, bis das Au völlig ausgeschieden ist. Das gewonnene Rohplatin enthält 75 bis 85 % reines Pt, Chromit, bis 5 % mit dem Pt legiertes Fe, Os, Ir und andere Platinmetalle. C. SCHNABEL (*Handb. Metallhüttenk.*, 2. Aufl., *Berlin* **1904**, II, 808). Ueber die Aufbereitung der russischen Erze s. ferner ZERENNER (*Anleitung zum Gold-, Platin- und Diamantenwaschen, Leipzig* **1851**); A. ERNST (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **51**, (1892) 406); ANONYMUS (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, (1894) 995); H. LOUIS [sehr ausführliche Beschreibung] (*Min. Ind.* **6**, (1898) 545).

— Aufbereitung von amerikanischem Pt enthaltenden Au-Sand: Man behandelt die auf den Gerinne-Tafeln aufgefangenen Sande auf Wilfley-Herden (die Konzentrate machen weniger als 1% der Sandmenge aus) und weiter auf elektromagnetischem Wege (auch Iridosmium läßt sich vom Rohplatin durch verstärkte allmähliche magnetische Behandlung trennen), indem man zuerst durch schwache magnetische Beeinflussung Magnetit und Teile von Abfalleisen ausscheidet, dann ebenso durch starke Chromit, Ilmenit, Granat, Olivin und Rohplatin von Zirkon, Quarz und leichten Mineralien trennt. Weiter behandelt man die magnetischen Bestandteile, die den größten Teil des Pt und etwas Au enthalten, mit einem sehr starken Na-Amalgam, das sämtliches Au und, bei günstigen Verhältnissen, sämtliches Pt aufnimmt, letzteres nicht durch Amalgamierung, sondern durch mechanisches Festhalten der Platinkörner. F. W. STORTON (*U. St. Geol. Surv.*; *Metall.* **3**, (1906) 831). S. hierzu auch D. T. DAY u. R. H. RICHARDS (*Min. Ind.* **15**, (1907) 400) und J. NOAD (*Engl. P.* 6810 (1886); *J. Soc. Chem. Ind.* **6**, (1887) 516). — In platinführende Sandschichten mit sehr geringem Gehalt an Pt drückt man ein Reagenz, z. B. Cl-Lsg., das das Pt in eine l. Verb. verwandelt, fördert die wss. Lsg. zutage und schlägt das Metall nieder. [Technische Einzelheiten im Original.] H. FRASCH (*D.R.-P.* 93178 (1896)).

B. *Gewinnung.* — Kritische Beschreibung und Vergleichung der älteren Darstellungsmethoden nach DE L'ISLE, GUYTON DE MORVEAU, ACHARD, ROCHON, JEANNETTY, SCHEFFER, LEWIS, MARGGRAF, BRÉANT u. VAUQUELIN, WOLLASTON (*Phil. Trans.* **119**, (1829) 1; *Schw.* 57, (1829) 69; *Pogg.* **16**, (1829) 42), SOBOLEVSKY (*Pogg.* **33**, (1834) 99; *Ann.* **13**, (1834) 42), BERTHOLLET u. PELLETIER (*Ann. Chim.* **14**, (1792) 20), ABICH bei C. CLAUS (*Fragmente einer Monographie des Pt u. der Platinmetalle, St. Petersburg* **1883**, 44). — Redaktionelle Notizen über die Darst. des Pt in verschiedenen Zeitschriften: *J. Franklin Inst.* [3] **62**, (1871) 218; **63**, (1872) 9; *Dingl.* **220**, (1876) 95; **240**, (1881) 213; **292**, (1894) 71; *Chem. N.* **38**, (1878) 43).

a) *Auf trocknem Wege.* — Der trockne Weg ist nur ausnahmsweise angewendet worden. Der elektrische Schmelzofen von Siemens hat sich nicht bewährt. C. SCHNABEL (*Handb. Metallhüttenk.*, 2. Aufl., *Berlin* **1904**, II, 814). — 1. Metallisches (freilich noch andere Platinmetalle enthaltendes) Pt wurde schon vor WOLLASTON von JANNETY [bei WURTZ (*Dictionn.* II, 1036)] durch wiederholtes Einschmelzen des Erzes mit 2 T. As_2O_3 und $^2/_3$ T. K_2CO_3 dargestellt, wobei Fe und Cu oxydiert werden, das Pt aber mit dem As einen schmelzbaren König gibt, der in dünne Platten gegossen, geglüht und gehämmert wird. — 2. Man wäscht das mechanisch gereinigte Erz mit schwacher HCl, schm. mit 4 T. Pb, granuliert die geschm. M., mengt mit dem gleichen Gew. S und schüttet das Gemenge in einen weißglühenden hessischen Tiegel. Nach 10 Minuten langem Rotglühen findet sich unter der Schlacke ein glänzender König von Platinblei mit S, der durch Schmelzen mit etwas Pb vom S befreit, zum Weißglühen gebracht und gehämmert wird, wodurch das Pb herausgepreßt wird. Das so gewonnene Pt ist hämmerbar, streckbar und von D. 22.6. C. RIDOLFI (*Giornale di Scienza ed Arti, Firenze*; *Quart. J. sci.* **1**, (1816) 259; *Ann. Phil.* **7**, (1817) 29; **13**, (1819) 70; *Schw.* **24**, (1813) 439; *Phil. Mag.* **48**, (1816) 72; **53**, (1819) 68). — 3. Man schm. mit Bleiglanz usw. im Flammofen, treibt das erhaltene platinhaltige Pb ab und schmilzt es oxydierend in einem Kalkgefäß. Im Einzelnen: Man schm. in einem Tiegel einige kg Platinerz mit dem gleichen Gew. Bleiglanz und etwas Glas oder besser mit einem Gemenge von Glas und Borax bei Silberschmelzhitze unter Umrühren mit einem eisernen Stabe. Das Fe des Erzes und des Stabes reduziert Pb, das Pt, nicht aber Osmiridium löst. (Bei direktem Zusammenschmelzen mit Pb würde das Fe des Erzes die B. des Platinbleis in hohem Grade erschweren.) Bei verstärkter Hitze gibt man hierauf PbO in den Tiegel, bis sich kein SO_2 mehr entwickelt, läßt langsam erkalten, isoliert den König, sägt das untere Zehntel ab, welches das Osmiridium einschließt und bei der nächsten Operation mit hinzu gegeben wird, und entfernt jetzt durch langes Cupellieren bei hoher Temp. das Pb fast vollständig. Hierbei wendet man zuerst einen gewöhnlichen Cupellierofen, dann, wenn das noch bleihaltige Pt zur blumenkohlähnlichen festen M. geworden ist, ein Knallgasgebläse mit stark überschüssigem O an, bis teilweise Schmelzung erfolgt ist. Schließlich affiniert man im Kalkofen vor dem Knallgasgebläse, wobei sich Rauch von PbO und fast unmerklicher Geruch nach Os entwickeln. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **56**, (1859) 485; *Ann.* **111**, (1859) 209; **114**, (1860) 78); *Pogg.* **107**, (1859) 214; *Compt. rend.* **48**, (1859) 731; *J. B.* **1859**, 252). Für die Arbeit im Großen ist nahezu dasselbe Verfahren anwendbar, doch empfehlen DEVILLE u. DEBRAY später (*Ann. Min.* [5] **18**, (1860) 71, 325; *Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, 5; *J. B.* **1861**, 881) folgende Modifikation: Das Gemenge des Erzes mit 1 T. Bleiglanz und 1 T. Pb wird zwischen zwei Schichten von je $^1/_4$ T. Bleiglanz, zuletzt bei Goldschmelzhitze in einem Reverbierofen, dessen Sohle mit

Knochenasche ausgefüttert ist, und der etwa 30 kg Erz faßt, eingeschmolzen und der S durch Einblasen von Luft entfernt. Hierbei erhält man völlig geschm. Platinblei, darüber eine Schicht von geschm. PbO, in dem Abstriche von Fe_2O_3 und CuO schwimmen. Nach Entfernung des PbO und des Abstrichs wird das Metall mit oxydierten eisernen Löffeln ausgeschöpft und zunächst auf einem mit Beinasche ausgefütterten Treibherde im Flammofen abgetrieben. Es enthält dann noch etwa 22 % Pb. Röstet man dieses Platinblei in kleinen tiefen Capellen, die in Muffeln stehen, bis zum Schmelzen, so entstehen blumenkohlartige Warzen eines nur 5 % Pb enthaltenden Pt, deren Oberfläche häufig mit schwarzem kristallischem RhO und PbO,IrO_2, bedeckt ist. Röstet man in flachen Capellen, die gleichfalls in Muffeln stehen, und steigert die Hitze nicht bis zum Schmelzen des Platinbleis, so wird glänzendes Pt mit etwa 8 % Pb gewonnen, aber Ir und Rh scheiden sich weniger gut ab. Röstet man endlich auf der Sohle eines mit trocknem Holz gespeisten Reverbierofens oder in Capellen, die auf dieser Sohle stehen, so wird das Pb besonders schnell entfernt. Jedenfalls wird das geröstete Pt im Kalkofen einer affinierenden Schmelzung unterworfen, wobei man zweckmäßig, noch bevor die Flamme ihre grüne Färbung verloren hat, den Ofen wechselt, und den ersten Ofen noch heiß zum Affinieren neuer Mengen gerösteten Erzes benutzt. [Ueber weitere Einzelheiten s. das Original.] [Vgl. a., ebenso zu (4), *Dingl.* **153**, (1859) 38; **154**, (1859) 130, 199, 287, 383; **165**, (1862) 198, 205). — 4. Man schm. das passend ausgewählte Erz mit Kalkzuschlag (2 bis 5 %) vor dem Sauerstoffgebläse im Kalkofen [Näheres über diesen mit Abbildung bei Kerl (*Muspratt, a. a. O.*, 300)] indem man zu kleinen Anteilen einschüttet, sodaß der erste geschm. ist, wenn man den zweiten zugibt, fährt damit so lange fort, bis die Sohle des Ofens durch die Schlacke völlig zerstört ist, und granuliert das geschm. Metall durch Eingießen in eine 1 m hohe Wasserschicht oder gießt in schmale Formen von Gaskohle. Platinerz vom Ural lieferte so ein Metall, das 91.5 % Pt, 6.9 Ir, 0.4 Rh, 0.8 Cu, 0.5 Fe enthielt. Gewöhnlich muß das erhaltene Metall noch ein- oder zweimal gefeint werden [s. besonders Deville u. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, (1861) 64)], was durch Umschmelzen in einem zweiten Kalkofen geschieht. (Es soll kein Osmiumgeruch mehr wahrnehmbar sein und der Kalk nicht mehr angegriffen werden.) Der größere Teil des Cu, Pd und Os wird verflüchtigt, das Fe geht in die Schlacke, und man erhält eine technisch sehr wertvolle Legierung von Pt mit 3 bis 8 % Ir und 0.5 bis 3 % Rh, welche Verhältnisse durch Auswahl der Erze geregelt werden können. Deville u. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] **56**, (1859) 489); Kerl. Die Ausbeute betrug bei columbischem Erz 89.5 bzw. 88.9 % Pt, bei einem russischen Platinklumpen 88 %. Kerl. — 5. Wird das nach (3) erhaltene, außer 22 % Pb noch Ir und Rh enthaltende Platinblei bei sehr hoher Temp. cupelliert, so lassen sich RhO und PbO,IrO_2 durch Abschlämmen entfernen. Dieses Verf., das Deville u. Debray jedoch nicht in größerem Maßstabe geprüft haben, soll chemisch reines Pt liefern. — Ueber die Gewinnung des Pt auf trocknem Wege s. a. die ältere Arbeit von Deville u. Debray (*Compt. rend.* **44**, 1101; *Ann.* **104**, 227; *J. prakt. Chem.* **71**, 371; *Dingl.* **145**, 44; *J. B.* **1857**, 259; *C.-B.* **1857**, 433).

b) *Auf nassem Wege.* b[1]) *Durch Aufschließen mit Königswasser.* α) *Das Aufschließen.* — Man wäscht die rohen Erze, erhitzt zum Glühen, zieht nach Vauquelin, Wollaston u. a. das meiste Eisenerz durch den Magnet aus und entfernt durch Behandeln mit k. verd. Königswasser Au, Hg und etwas Fe. Oder man digeriert das rohe Erz mehrere Tage bei 100° mit konz. HCl, die man erneuert, so lange sie sich braun färbt, wodurch man sehr viel Fe, viel Mn, wenig Pb, Cu, Hg und Pt auszieht, und entfernt aus dem so gereinigten Erze durch Schlämmen mit W. ein weißes Pulver, das chromhaltige Titansäure ist. Gmelin. Das gereinigte und getrocknete Erz wird (wegen der sich entwickelnden giftigen Dämpfe von OsO_4) in einer Retorte mit 4 T. Königswasser (aus $^2/_3$ T. HCl von 22° Bé. und $^1/_3$ T. HNO_3 von 44° Bé.) zuerst gelinde, dann stärker erwärmt. Vauquelin. Oder besser, man übergießt mit HCl und fügt in Anteilen HNO_3 hinzu. Berzelius. Das Lösen von Pt in Glasretorten ist unzweckmäßig. W. Lasch (*J. prakt. Chem.* **63**, (1854) 344). In der russischen Münze benutzt man zum Lösen Porzellanschalen mit durchlöcherten Deckeln, in England und Frankreich Porzellanzylinder mit zwei Röhren im Deckel. Durch das eine Rohr wird die Säure eingegossen, durch das andere werden die Dämpfe abgeleitet. Das Platinerz wird auf durchlöcherte Teller verteilt, die durch eine Porzellanachse zusammen-

gehalten werden. Deville u. Debray empfehlen zum Lösen Zylinder von Platiniridium (mit 25 bis 30 % Ir), die, wenn man sie nach dem ersten Angriff durch die Säure wiederholt hämmert, sich mit einer durch Königswasser völlig unangreifbaren Legierung von Pt und Ir [oder reinem Ir, Quennessen] bekleiden. In diesen Gefäßen kann man auch das Lösen unter 1 bis 2 m Wasserdruck vornehmen, wodurch es, wie Dullo (*J. prakt. Chem.* 78, 398; *J. B.* **1859**, 256) zeigte, sehr erleichtert wird. Zu letzterem Zweck trägt Descotils (*Mém. d'Arcueil*; *Ann. Chim.* **64**, (1807) 334, *Gilb.* 27, (1807) 231) allmählich 1 T. Erz in 4 T. [2 bis 3 T., Hess (*Bull. Acad. Pétersb.* **6**, 80; *Ann.* **64**, (1847) 267; *J. prakt. Chem.* **40**, (1847) 498; *J. B.* **1847/48**, 453)] schm. Zn, gibt starkes Windofenfeuer, zerstößt die grauweiße Legierung, zieht mit verd. H_2SO_4, zuletzt in der Hitze, das Zn [und den größten Teil des Fe, Hess] aus, behandelt dann mit HNO_3 [die Fe, Cu, Zn und zuweilen Pd aufnimmt, Hess], erhitzt mit konz. H_2SO_4, wäscht mit W. und löst erst jetzt in Königswasser Nach dem Eindampfen zur Sirupdicke (um $PdCl_4$ zu reduzieren) und Verd. enthält der Königswasserauszug $PtCl_4$ und $IrCl_4$, $PdCl_2$ und $RhCl_3$. Das Destillat weist etwas OsO_4 auf. Laugier (*Ann. Chim.* **89**, (1814) 191). Der unl. Rückstand enthält (außer Sand, Chromeisen, Titaneisen, Zirkon usw.) das sogenannte Osmiridium (mit hauptsächlich Ir und Os, aber auch Rh, Ru, Spuren von Pt, kleinen Mengen von Fe und Cu) und nach Deville u. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] **56**, (1859) 467) noch eine andere, durch Königswasser kaum angreifbare, in schm. Pb aber l. Legierung von Ir, bis 7 % Pt, Rh und vielleicht Pd. — In zweimaliger Operation, zuerst mit verd., dann mit konz. Königswasser [ausführliche Einzelheiten, auch über die Gesamt-Darst. der Platinmetalle s. im Original] wird das Aufschließen empfohlen von E. Baruel (*Quart. J. Sci.* **12**, (1822) 246; *Phil. Mag.* 59, (1822) 171; *Dingl.* 8, (1822) 231; *Berz. J. B.* **3**, (1824) 105).

β) Weitere Behandlung. — 1. *Durch Glühen und Behandlung mit Wasser*: Man verdampft den Königswasserauszug bis zur anfangenden Zers. der M., erhitzt diese im verschlossenen Tiegel aus Thon oder Pt (mit einem Röhrenansatz zum Auffangen fortgerissener Teile) bis zur Rotglut, reinigt das reduzierte dichte glänzende Platinpulver von allen begleitenden Metallen, die bei dieser Temp. als Oxyde zurückbleiben, durch einfaches Schlämmen mit W. und schm. am besten. Deville u. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, (1861) 74.

2. *Durch Fällung des Pt mit NH_4Cl*: 2ᵃ. Man verdampft den nach α) erhaltenen Auszug bei 100° zur Trockne, erhitzt längere Zeit auf 140° bis 150°, um $IrCl_4$ in $IrCl_3$ zu verwandeln, löst in W. mit etwas HCl, läßt die Lsg. einige Tage in direktem Sonnenlicht stehen, Claus (*Ann.* **107**, (1858) 143), fällt mit konz. NH_4Cl-Lsg., glüht den Nd. und zieht den Schwamm durch überschüssige HNO_3 enthaltendes Königswasser aus. Hierbei löst sich nur Pt; Ir bleibt zurück. (Die dieser Darst. entsprechende Angabe von Sobolevsky, daß aus sauren Lsgg. des Erzes durch NH_4Cl reines $(NH_4)_2PtCl_6$ gefällt werde, ist nach F. Döbereiner (*Ann.* 28, (1838) 238) falsch). Die Mutterlauge vom $(NH_4)_2(Pt,Ir)Cl_6$ samt dem Waschwasser wird in der Hitze mit Cl behandelt, bis sie durch $IrCl_4$ braun gefärbt erscheint, bei 100° zur Trockne verdampft und mit A. von 80° behandelt, der $FeCl_3$ und $CuCl_2$ völlig auszieht. Hierauf digeriert man mit verd. NH_4Cl-Lsg., die Rh und Pd quantitativ auszieht, erhitzt den aus $(NH_4)_2PtCl_6$ und $(NH_4)_2IrCl_6$ bestehenden Rückstand mit W. zum Sieden, versetzt mit so viel H_2S-W., wie nötig ist, um $IrCl_4$ zu $IrCl_3$ zu reduzieren, und trennt in der stark eingedampften, jedoch nicht filtrierten Fl. durch konz. NH_4Cl-Lsg. Pt vom Ir wie oben. Claus (*Beitr. z. Chem. d. Platinmetalle, Dorpat* 1854, 55; *J. B.* 1855, 814). — 2ᵇ. Man dampft die (unter Hilfe von Wasserdruck in Glasretorten erhaltene) Lsg. des Erzes in Königswasser ein, erhitzt die trockne M. auf 125°, bei welcher Temp. die Pd- und Ir-Salze zu $PdCl_2$ und $IrCl_3$ reduziert werden (aus der ursprünglichen Lsg. des Platinerzes in Königswasser erhält man durch NH_4Cl stets einen roten, Ir und Fe enthaltenden Nd.), gibt zu der mit HCl angesäuerten und filtrierten Lsg. NH_4Cl, filtriert die Mutterlauge von erhaltenem reinen $(NH_4)_2PtCl_6$ ab, glüht dieses, preßt den Schwamm, zerbricht in Stücke und schm. im Kalktiegel bei Ueberschuss an O zusammen. Aus der vom Pt abfiltrierten Fl. fällt beim Eindampfen $(NH_4)_2IrCl_6$. Die

übrigen Metalle werden aus der verbliebenen Fl. durch Eisendrehspäne abgeschieden, das überschüssige Fe durch HCl gelöst, dann mit Königswasser behandelt, und die Lsg. wieder mit NH_4Cl gefällt. Aus den Rückständen der Erze und den Mutterlaugen wird Pd, Rh, Ru, Os und Ir gewonnen. HERAEUS bei J. PHILIPP (*Amtl. Ber. Wien. Weltausstell.* **1873**, III, 999; *Dingl.* **220**, (1876) 95); auch bei CH. BULLMAN (*Min. Ind.* **1**, (1893) 383). — 2°. Man dampft nach beendigter Einw. des Königswassers (in Porzellanschüsseln auf dem Sandbade) zur Trockne, behandelt den Rückstand mit HCl, wiederholt die beiden letzten Operationen, bis man eine von HNO_3 völlig freie Lsg. erhält, filtriert vom Rückstand (Sand, Chromit, verschiedenen Platinmetallen usw.) ab, fällt das Pt aus der klaren Lsg. mit NH_4Cl, dekantiert, wäscht an der Pumpe, trocknet den Kuchen (Durchmesser 381, Dicke 76 cm) langsam, erhitzt in einer Muffel auf Platinblech zur Rotglut, zerkleinert den Platinschwamm, preßt im Mörser mit Stahlstempel und schm. mit dem Knallgasgebläse im Deville'schen Ofen. [Näheres über diesen im Original.] Aus der abfiltrierten Lsg. wird das darin noch enthaltene Pt mit Fe ausgefällt und dann weiter wie Rohplatin behandelt. H. LOUIS (*Min. Ind.* **6**, (1898) 551). — 2^d. Aus dem möglichst säurefreien Auszug wird das Pd durch $Hg(CN)_2$ als $Pd(CN)_2$ abgeschieden, aus dem eingeengten Filtrat das Pt als $(NH_4)_2PtCl_6$, während Rh und der größte Teil des Ir in der Mutterlauge bleiben. WOLLASTON. BERZELIUS empfiehlt, zuvor etwas HNO_3 zuzufügen, damit sich dem Nd. kein Ir beimische. Auch zieht er Fällung mit KCl vor und wäscht dann mit gesättigter Lsg. von KCl, bis das Filtrat durch $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. nicht mehr gebläut wird. CLOUD (*Gilb.* **72**, (1822) 253; *Schw.* **43**, (1825) 316) fällt durch sd. gesättigte Lsg. von NH_4Cl und filtriert schnell, bevor sich andere Doppelsalze abscheiden. Der Nd. erscheint um so rötlicher, je mehr Ir er enthält. Beim Glühen liefert er einen etwas Ir enthaltenden Platinschwamm. Aus dem Filtrat von $(NH_4)_2PtCl_6$ schlägt Fe, VAUQUELIN, oder Zn, WOLLASTON (vor Wiederabscheidung der Platinmetalle warnt CLAUS), oder Cu, SCHNEIDER [s. unten] die edlen Metalle völlig als schwarzes Pulver nieder. — 2^e. Man verdampft den nach α) erhaltenen Auszug zur Trockne, löst den Rückstand in W., wobei das Au fast quantitativ in metallischem Zustande zurückbleibt, versetzt, um Pd als $Pd(CN)_2$ abzuscheiden, mit $Hg(CN)_2$, und, um Fe zu fällen, mit nicht überschüssigem von K freiem Na_2CO_3, dekantiert vom Fe-Nd., macht mit Na_2CO_3 schwach alkal. und setzt die Lsg. einige Zeit bei 50° bis 60° der Luft aus, wobei sich das Ir als grüner Nd. absetzt. Das Filtrat von diesem Nd. wird mit HCl schwach angesäuert und mit NH_4Cl gefällt. Der durch Glühen des $(NH_4)_2PtCl_6$ erhaltene Schwamm wird wieder mit Königswasser ausgezogen und die Lsg. mit NH_4Cl gefällt. Letzterer Nd. liefert völlig reines Platin. DESCOTILS (*Mém. d'Arcueil*; *Gilb.* **27**, (1807) 231). — 2^f. Man erhitzt den durch Erhitzen von HNO_3 befreiten Königswasserauszug des Erzes mit sehr überschüssiger [nach SCHNEIDER bei TH. WILM (*Zur Chem. d. Platinmetalle, Magister-Abhandlung, Dorpat, St. Petersburg* 1882, 6) wenig überschüsssiger] von K freiem wss. NaOH zum Sieden, wobei die Chloride der übrigen Platinmetalle weit schneller als $PtCl_4$ zu niederen, durch NH_4Cl nicht fällbaren Chloriden reduziert werden, unter gleichzeitiger B. von NaClO. [Schon CLAUS (*Ann.* **107**, (1858) 144) machte auf diese Wkg. des NaOH aufmerksam. Nach ihm reißt aber der Fe- und Cu-Nd. erhebliche Mengen PtO_2 mit nieder.] Dann wird, zur Zerstörung des NaClO, A. zugefügt, der Nd. in HCl gelöst und aus der, wenn nötig filtrierten, Lsg. durch h. gesättigte Lsg. von NH_4Cl reines $(NH_4)_2PtCl_6$ abgeschieden. Die gelöst bleibenden Metalle werden durch Kupferblech bei Siedhitze ausgefällt und durch h. HNO_3 vom Pd befreit. Der noch platinhaltige Rückstand wird bei der nächsten Operation dem Platinerz hinzugefügt. W. VON SCHNEIDER (*Ann. Suppl.* **5**, (1867) 261). [Nach diesem Verf. läßt sich Pt in hohem Grade reinigen. So benutzten es K. SEUBERT (*Ann.* **207**, (1881) 1) [Einzelheiten seines Verfahrens bei $PtCl_4$], W. HALBERSTADT (*Ber.* **17**, (1884) 2962) und zum Teil auch ARCHIBALD für ihre At.-Gew.-Bestt.] Man fällt in sehr verd. Lsg. in Ggw. von A., um das etwa vorhandene Au recht wirksam zu entfernen, reduziert mit Ammoniumformiat und wiederholt Reduktion und Fällung,

fünfmal. E. H. Archibald (*Proc. Edinb. Soc.* 29, (1908/09) VIII; *Z. anorg. Chem.* 66, (1910) 177). Vgl. a. F. Schulz (*Ueber das At.-Gew. des Pt, Dissert., Erlangen* 1912, 36).

3. *Durch Fällung des Pt mit KCl*: [S. oben bei (2[d].) die Angabe von Berzelius.] — Diese Methode wird wohl von keiner größeren Platinfirma angewandt. Bullman. Man versetzt die sd. Königswasser-Lsg. mit NaOH, fügt k. A. hinzu, neutralisiert den NaOH-Ueberschuß, säuert mit HCl an, fällt mit KCl, reduziert und schmilzt. Pirngruber (*Eng. Min. J.*, 8. Oktober 1887).

4. *Durch Fällung mit NH_4Cl und KCl*: Man fällt die Lsg. des Platinerzes mit 25 T. KCl und 36 T. NH_4Cl, glüht den Nd. und wäscht mit W. und HCl aus. Jacquelain (*Ann. Chim. Phys.* 74, (1841) 213).

5. *Durch Fällung mit Kalkmilch*: 5[a]. Man versetzt den Königswasserauszug im Dunkeln oder bei Kerzenlicht mit Kalkmilch, bis die Fl. fast neutral geworden ist, setzt dann viel überschüssiges Kalkwasser hinzu, filtriert schnell und wäscht mit k. Kalkwasser. Hierbei werden nach Herschel die übrigen Metalloxyde gefällt, das PtO_2 bei Lichtabschluß nicht. Die alkal. Lsg. wird mit HCl angesäuert, und an einem w. Orte daraus das Pt als Platinmohr durch Zn abgeschieden. Döbereiner u. Fr. Weiss (*Ann.* 14, (1835) 17, 251). Aber mit den übrigen Metallen wird auch ein Anteil Pt gefällt, selbst wenn die Lsg. noch sauer ist und in völlig finsterem Raum gearbeitet wird. Diese Platinmenge steigt mit der gefällten $Fe(OH)_3$-Menge. Auch werden die übrigen Platinmetalle von CaO keineswegs vollständig gefällt. Jedoch erhält man reines $(NH_4)_2PtCl_6$, weil $IrCl_4$, das zuvor mit Alkali bis zur basischen Rk. behandelt worden ist, nicht mehr durch NH_4Cl gefällt wird. Claus (*J. prakt. Chem.* 32, (1844) 479). Auch nach W. von Schneider werden durch CaO nur das Pd und teilweise auch das Pt als Oxyde gefällt, die anderen Platinmetallchloride werden dagegen, und zwar sehr unvollständig, zu niederen, durch NH_4Cl nicht mehr fällbaren Chloriden reduziert, weshalb auch das in der Petersburger Münze teilweise nach diesem Verf. [aber wie es scheint, ohne Fällung im Dunkeln. S. M. Jörgensen (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1056); (vgl. unter 5[b])] dargestellte Pt zwar palladiumfrei ist, aber 17.8 % fremde Platinmetalle enthält. — 5[b]. In der russischen Münze verd. man die gemischten, gewöhnlich 50° bis 55° Bé. zeigenden Königswasserauszüge mit $CaPtCl_6$ enthaltendem W. der früheren Operationen bis auf 35° Bé. und neutralisiert nicht ganz vollständig mit Kalkmilch. Der Nd. enthält das Ir, Rh, Fe, Cu, einen Teil des Pd und etwas Pt als Hydroxyde, das Filtrat einen Teil des Pd nebst Spuren von anderen Platinmetallen, hauptsächlich aber $CaPtCl_6$. Man dampft die Fl. bis zum halben Vol. in Porzellangefäßen, dann in Pt-Gefäßen zur Trockne, zerschlägt die zurückbleibende M., glüht in Muffeln bis zur Zers. des $CaPtCl_6$, pulvert, wäscht mit k. W. und mit wenig HCl, preßt in hydraulischen Pressen, glüht und hämmert. Der so dargestellte Schwamm enthält nach Schneider: 81.0 % Pt. 17.9 rhodiumhaltiges Ir, 0.44 Fe, 0.47 Sand und Tiegelmasse. Man behandelt den Kalk-Nd. mit H_2SO_4 und fällt aus dem Filtrat das Pt durch NH_4Cl. Aus dem Filtrat des $(NH_4)_2PtCl_6$ wird durch Fe ein Nd. von Cu, Pd, Rh, Ir und wenig Pt abgeschieden. Diesem entzieht man durch verd. H_2SO_4 bei Luftzutritt etwas Cu und Fe, dann durch Königswasser etwas Ir und Platin. Claus (*J. prakt. Chem.* 32, (1844) 479); Lissenko bei Deville u. Debray. Das Pt wird so vollständiger als nach (2[d]), aber weniger rein erhalten, Russische Platinrubel enthielten: 97 % Pt, 1.2 Ir, 0.25 Pd, 0.5 Rh, 0.4 Cu, 1.55 Fe. Deville u. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, 5; *J. B.* 1861, 887). Schneider fand in einer russischen Platinmünze: 93.84 % Pt, 0.42 Pd, 4.21 Ir mit Rh, 1.26 Fe, 0.45 Cu. In einem [wohl mit H_2SO_4 behandelten] CaO-Nd. fand Scheitz (bei Schneider): 43.09 % $CaSO_4$, 3.24 CaO, 0.89 MgO, 21.42 Fe_2O_3, 7.14 $FeCl_3$, 1.41 Cr_2O_3, 0.79 Al_2O_3, 0.59 SiO_2, 9.58 CuO, 3.86 PtO_2, 1.95 PdO_2, 6.04 H_2O und CO_2 (Verlust).

b[2]) *Sonstige Aufschließmethoden.* — 1. Die Behandlung des Rohplatins wird, statt mit Königswasser, in bedeutend kürzerer Zeit mit einem Gemisch von Br oder HBr und HNO_3 ausgeführt. R. Wagner (*C.-B.* 1875, 713 [Originalbericht]). — 2. Man laugt die Erze unter Mithilfe von Dampf

und Druck mit Chloriden oder Cyaniden der Alkalien oder Erdalkalien aus, nachdem man sie, wenn sie nicht schon selbst genügende Mengen SiO_2 oder B_2O_3 enthalten, mit Quarzsand versetzt hat. Dabei wird durch SiO_2 oder B_2O_3 aus der Auslauge-Fl. Cl oder CN frei gemacht, das dann auf das Pt wirkt. Nach Auslaugung von Cu und Ni mit Chloriden [vgl. das Original] wäscht man die Rk.-M. mit NaCl-Lsg. zwecks Gewinnung des gebildeten AgCl, fügt geeignete Nitrate, z. B. $NaNO_3$, hinzu und setzt im Autoklaven unter Dampfdruck. Dadurch werden die in der Lsg. noch vorhandenen Chloride zers. und ebenso das Nitrat, sodaß schließlich ein Gemisch von HCl und HNO_3 bleibt, das das Pt in Lsg. bringt. Ist der Pt-Gehalt sehr gering, so arbeitet man besser mit Cyaniden als Zusatzlauge. A. SEIGLE (*D. R.-P.* 196 215 (1906)). — 3. Man konz. Platinamalgam und erhitzt mit HNO_3, wodurch Ag, Hg und die unedlen Metalle aufgelöst werden, während Pt (und Au) in reinem Zustande sich auf dem Boden des Lösungsgefäßes absetzen. E. BOHON (*D. R.-P.* 100 478 (1898)).

c) *Auf elektrolytischem Wege.* — Die elektrometallurgische Gewinnung des Pt aus Erzen ist vorgeschlagen, aber nicht zur Anwendung gebracht worden. Doch scheidet man elektrometallurgisch Pt und Platinmetalle aus den Legierungen mit Au ab. Auch ist Trennung des Pt von Ir und Rh bei geringer Stromdichte aus saurer $PtCl_4$-Lsg. möglich. C. SCHNABEL (*Handb. Metallhüttenk.*, *2. Aufl.*, *Berlin* **1904**, II, 819). — 1. Man [NORDDEUTSCHE AFFINERIE (*D. R.-P.* 90276 (1896); 90511 (1896)) und DEUTSCHE GOLD- UND SILBERSCHEIDEANSTALT] verwendet Pt, Platinmetalle usw. enthaltendes Au-Blech als Anode, Au als Kathode und eine mit überschüssiger HCl (oder NaCl oder anderen mit Au Doppelsalze bildenden Chloriden) versetzte $AuCl_3$-(durch zeitweiligen Zusatz auf gleichem Goldgehalt gehaltene) Lsg. als Elektrolyt. Während mit dem Au die meisten Metalle in Lsg. gehen, wird bei der niedrigen Stromdichte nur das Au an der Kathode ausgeschieden. So wird Pt und Pd in der Lsg. angereichert, während die übrigen Platinmetalle ungelöst bleiben und mit einem Teil des Anoden-Au zu Boden fallen. Auch Ag fällt als AgCl aus. Aus dem Elektrolyten wird das Pt nach den gewöhnlichen Methoden gewonnen. SCHNABEL. — 2. Man behandelt die Erze als Elektroden in einem Bade aus Ammoniumkarbonat oder -karbamat mit Wechselstrom. Dadurch wird Pt in verschiedene l. und unl. Karbonate übergeführt, die dann in Pt-Schwamm verwandelt oder sonst in beliebiger Weise weiter verarbeitet werden können. F. ZÜRN (*D. R.-P.* 107 525 (1898); *C.-B.* **1900** I, 932).

C. *Reinigung.* — Einige der obigen Darstellungsweisen liefern reines Pt, so besonders (5) unter B, a) und (2^a) (2^e) und (2^f) unter B, b^1, β). Zur Reinigung von fremde Beimengungen enthaltendem Pt sind die folgenden Methoden vorgeschlagen worden. — 1. [Reindarstellung für die Maß-Prototype. Die folgende Darst. von reinem Pt ist auch kurz beschrieben bei SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. H. DEBRAY (*Compt. rend.* **81**, (1875) 839).] Man schm. das Ir, Pd, Rh, Spuren Ru, Fe, Cu und Au enthaltende Metall mit Pb [Näheres bei H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. J. S. STAS (*Procès verbaux des séances de 1877 du comité international des poids et mesures, Paris* 1878, 162)], BROCH, DEVILLE u. STAS (*Procès verbaux* **1879**, 131), dem sechsfachen Gewicht an reinem Pb, G. MATTHEY (*Proc. Roy. Soc.* **28**, (1879) 463; *Chem. N.* **39**, (1879) 175; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **39**, (1880) 28; *Dingl.* **240**, (1881) 213; *Techn. J.B.* **1879**, 262; **1892**, 257), behandelt mit verd. h. HNO_3, BROCH, DEVILLE u. STAS; löst damit (1:8 verd.) langsam nach Granulation, indem man nach genügender Sättigung der zugefügten Säuremengen neue Anteile zugibt, bis keine Einw. mehr zu bemerken ist, MATTHEY, wodurch man der erhaltenen Legierung $^8/_9$ des verwandten Pb, etwas Pt, Rh und quantitativ Pd und Cu entzieht. BROCH, DEVILLE u. STAS. Aus den Mutterlaugen erhält man das gel. $Pb(NO_3)_2$ durch Kristallisation, die übrigen Metalle (Cu, Fe, Pd, Rh) durch bekannte Methoden. MATTHEY. Aus dem Rückstand löst man durch mit dem neunfachen Vol.

W. verd. Königswasser bei 70° bis 80° das Pt, Rh, Au und Pb, während Ir, Ru und Fe ungel. bleiben, verdampft die Lsg. zur Trockne, nimmt den Rückstand der Chloride des Pt, Rh, Au und Pb mit W. auf und fällt aus der Lsg. das Pb mit titrierter H_2SO_4, wonach in der Fl. nur zurückbleiben: Pt, Rh, einige Tausendstel Pb und Spuren von Fe und Au. BROCH, DEVILLE u. STAS; MATTHEY. Zur Trennung des Pt vom Rh (schwierigster Teil der Darst. des reinen Pt) führt man die Rh enthaltende Platinlösung in die Chloroplatinate und Chlororhodiate des Na über, sättigt die Lsg. mit NaCl (frei von Fe und Ca), gießt die Fl. k. in das doppelte Vol. einer NaCl-Lsg., die mit NH_4Cl gesättigt ist und so viel genügend festes suspendiert enthält, um die Mischung gesättigt zu erhalten, wäscht das flockige $(NH_4)_2PtCl_6$ durch Dekantieren mit gesättigter NH_4Cl-Lsg., bis man in der abdekantierten Fl. kein Rh mehr nachweisen kann, gießt, da noch außerordentlich kleine Mengen von Rh vorhanden sind, die sd. mit Platingelb gesättigte Lsg. in eine 70° bis 80° w. saures Ammoniumformiat und -acetat enthaltende Fl., wobei sich das Rh zuerst, indem es die Fl. blauviolett färbt, und dann das Pt als Platinschwarz ausscheidet, wäscht das Gemenge durch Dekantieren mit salzsaurem W. und trocknet. BROCH, DEVILLE u. STAS. Aehnlich trennt MATTHEY von der Hauptmenge des Rh, indem er das $PtCl_4$ nach Lösen in W. mit überschüssigem NH_4Cl und NaCl behandelt, auf 80° erhitzt, einige Tage stehen läßt (wobei sich $(NH_4)_2PtCl_6$ auf dem Boden des Gefäßes absetzt, während die Oberfläche der Fl. durch Verbb. des Rh und Pt rosa gefärbt ist) und den Nd. wiederholt mit gesättigter NH_4Cl-Lsg. und mit HCl enthaltendem W. auswäscht. Das erhaltene Pulver gibt an geschm. $KHSO_4$ das letzte noch vorhandene Rh völlig ab, wenn man während der Einw. die Wärme passend regelt und die Behandlung mindestens zweimal wiederholt. So dargestelltes Pt enthält nicht mehr die geringsten Spuren von fremden Metallen. BROCH, DEVILLE u. STAS. Zur Entfernung der letzten Spuren Rh wird der Nd. getrocknet, mit $KHSO_4$ und wenig $(NH_4)HSO_4$ gemischt und in einer mit einem umgekehrten Glastrichter bedeckten Platinschale allmählich zu schwacher Rotglut erhitzt, wodurch Pt als schwarzer poröser, von H_2O, N, $(NH_4)_2SO_4$ und HCl freier Schwamm reduziert wird, während Rh als lösliches K-Doppelsulfat zurückbleibt und durch Digerieren mit sd. W. völlig entfernt werden kann. Etwas Pt wird dabei als Sulfat mit aufgenommen, aber durch Erhitzen des beim Verdampfen gebliebenen Rückstands auf Rotglut zu Metall reduziert, während das Rh-Salz unverändert bleibt. Das erhaltene Pt ist völlig rein. D. 21.46. MATTHEY. Statt wie oben angegeben, kann man zur Entfernung der letzten Mengen Rh (mehr ökonomisch) auch mit geschm. $(NH_4)HSO_4$ und $KHSO_4$ reduzieren, bei einer Temp., die unterhalb der Zers.-Temp. des $(NH_4)_2SO_4$ liegt. [Ueber das Verhalten des Pt und des Rh s. das Original.] Dabei wird Rh zuerst reduziert und löst sich im $KHSO_4$ erst wieder, wenn das Pt völlig reduziert und alles überschüssige $(NH_4)_2SO_4$ durch die Wärme zers. ist. Bei passender Regelung der Temp. und zwei- bis dreimaliger Wiederholung der Einw. des Bisulfats auf das Metall erhält man ein Pt, das nur unmerkliche Spuren von Rh enthält. [Genauere Angaben werden mit Rücksicht auf das Fabrikationsgeheimnis von MATTHEY nicht gegeben.] Das Fe, das im Platingelb vorhanden war, bleibt bei der Reduktion mit $(NH_4)HSO_4$ im $KHSO_4$ in Lsg. Man wäscht das reduzierte Metall zuerst mit k., dann mit sd. mit HCl angesäuertem W. und entfernt so die letzten Spuren von K-Salz und Fe. Reduktion bei niedriger Temp. liefert ein Metall, das frei ist von Rh, Pd und Fe; solche bei höheren Tempp. eines mit Spuren von Rh, die sich selbst durch 17malige Behandlung mit $KHSO_4$ nicht entfernen lassen. Im großen nach dieser Methode von MATTHEY dargestelltes Pt enthielt nur 0.0004 bis 0.0020 T. Rhodium. BROCH, SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. STAS (*a. a. O.*, 131).

2. Man löst technisch gereinigtes Pt in Königswasser, befreit die Lsg. von Stickstoffoxyden, dampft mit der ber. Menge von eisenfreiem NaCl stark ein, rührt während des Erkaltens gut um, saugt die Mutterlauge ab, löst die

orangeroten Kristalle nach dem Waschen mit konz. NaCl-Lsg. in w. 1%ig. Na_2CO_3-Lsg., filtriert, läßt erkalten und krist. in derselben Weise wiederholt aus verd. Na_2CO_3-Lsg. um. FINKENER bei F. MYLIUS u. F. FOERSTER (*Ber.* 25, (1892) 684; *Z. Instrum.* 12, (1892) 93). Man entwässert bei 120°, reduziert in H bei niedriger Temp., wäscht das Platinschwarz lange mit W., glüht und wäscht wieder mit viel W., verd. HCl, verd. HFl und zuletzt wieder andauernd mit W. Nach zweimaligem Umkristallisieren des Doppelsalzes sind metallische Verunreinigungen nicht mehr nachzuweisen. Die noch etwa vorhandenen Spuren von Nichtmetallen oder leicht oxydierbaren Metallen sind wohl durch Schmelzen entfernbar. Gehalt des gewonnenen Pt mindestens 99.99%. MYLIUS u. FOERSTER. — 3. Hauptsächlich von Ir (damit wohl aber auch von Spuren von Os, Ru, Rh; Pd muß vorher entfernt werden) reinigt man Pt mit wesentlich günstigerer Ausbeute als durch Na_2PtCl_6 auf folgende Weise: Man löst 40 g (Spuren von Ir enthaltendes und dann noch mit 0.25 g Ir verunreinigtes) Pt in Königswasser, dampft ab, löst in 1 l W., gibt 20 g HCN hinzu, leitet auf dem Wasserbad SO_2 ein, vertreibt den Ueberschuß von SO_2 durch einen Luftstrom, setzt $Ba(OH)_2$ bis zur alkal. Rk. hinzu, dampft etwas ein, versetzt mit HCN, bis die Fl. deutlich danach riecht, filtriert von $BaSO_4$ ab, läßt durch Abkühlung $BaPt(CN)_4,4H_2O$ sich abscheiden, entfernt die Mutterlauge auf einem Tuchfilter, wäscht mit wenig W. und A. und krist. dreimal um, indem man jedesmal die Mutterlauge auf $^1/_3$ bis $^1/_4$ ihres Vol. eindampft und die durch Abkühlung ausgeschiedenen Kristalle nach sorgfältigem Waschen dem Hauptprod. zusetzt. Man gewinnt 78 g $BaPt(CN)_4,4H_2O$, die bei der Reduktion 30 g Pt, in dem Ir sich nicht nachweisen läßt, ergeben; Ausbeute also 75%. Die Mutterlaugen dampft man (die erste nach Zugabe ihres doppelten Vol. A.) zur Trockne (nach Entfernung des ausgeschiedenen $BaCl_2$ auf einen Tuchfilter), mischt die Eindampfungsreste mit dem „dreidoppelten" Gew. Na_2CO_3, schm. im Porzellantiegel, gießt den geschm. Teil vom reduzierten sich auf dem Boden ansammelnden Metall ab, behandelt ihn mit HCl, wäscht auf dem Filter mit W. und trocknet. [Zahlenangaben über den Pt- und Ir-Gehalt der einzelnen Fraktionen im Original.] P. BERGSÖE (*Z. anorg. Chem.* 19, (1899) 324.

4. Man erhitzt das nach (2^d) unter B, b^1, β) erhaltene iridiumhaltige K_2PtCl_6, nachdem es mit 2 T. K_2CO_3 innig gemengt ist, allmählich bis zu anfangendem Schmelzen, zieht mit W., dann mit schwacher HCl aus, wäscht den Rückstand von Pt und Ir_2O_3 mit W., trocknet und zieht das meiste Pt durch schwach erwärmtes Königswasser aus. Der Rückstand wird mit konz. Königswasser, das etwas NaCl enthält, um Reduktion des $PtCl_4$ in $PtCl_2$ zu verhindern, zur Trockne verdampft, die M. nacheinander mit W., schwacher NaCl- und schwacher NH_4Cl-Lsg. ausgezogen, der auch Ir enthaltende Auszug mit KCl gefällt und wie vorher behandelt. Die reinen Pt-Lsgg. werden mit NH_4Cl gefällt. Das $(NH_4)_2PtCl_6$ liefert bei allmählichem Erhitzen bis zum gelinden Glühen reines Pt. Bei zu schnellem Erhitzen verflüchtigt sich etwas $PtCl_4$. BERZELIUS (*Lehrb.*). — 5. Man vermischt die iridiumhaltige Pt-Lsg. mit 1 T. H_2SO_4 auf 3 T. Pt, raucht bis zur Trockne ab, löst die gelbbraune M. in W., filtriert und fällt mit NH_4Cl. H_2SO_4 verwandelt das $IrCl_4$, aber nur einen kleinen Teil des $PtCl_4$, in Sulfat, das nicht durch NH_4Cl gefällt wird. CLAUS (*J. prakt. Chem.* 32, (1844) 479). — 6. Der iridiumhaltige Platinschwamm gibt an Königswasser, das mit 4 bis 5 T. W. verd. ist, bei 40° bis 50° nur Pt ab. [Aeltere Angabe.] Nach fast dreistündigem Erhitzen auf 45° konnte keine Spur von Lsg. bemerkt werden. F. SCHULZ (*Ueb. das At.-Gew. des Pt, Dissert., Erlangen* 1912, 37). — 7. Verteilt man ein Gemisch der Hydroxyde von Pt und Ir in einer Lsg. von K_2SO_3 oder K_2CO_3, sättigt mit SO_2 und kocht unter Ersatz des W., bis SO_2 ausgetrieben ist, so enthält der Nd. sämtliches Ir als $Ir(SO_3)_2$, das nach dem Waschen und Trocknen beim Glühen Ir mit etwas IrO_2 liefert. Das Filtrat enthält sämtliches Pt, das durch Abdampfen und Glühen zu gewinnen ist. BIRNBAUM (*Ann.* 139, 164; *J. B.* 1866, 271). —

8. Man übergießt das fein gepulverte Gemisch von K_2PtCl_6 und K_2IrCl_6 mit 3 Vol. sd. W., dann mit verd. KNO_2 bis zur grünen Färbung, indem man von Zeit zu Zeit mit K_2CO_3 neutralisiert. Hierbei geht das Ir als $3KCl,IrCl_3$ in Lsg., während das K_2PtCl_6 unverändert, jedoch nicht ganz iridiumfrei, zurückbleibt, weshalb die Behandlung mit KNO_2 wiederholt wird, bis das W. sich nicht mehr grün färbt. [S weitere Angaben bei Ir.] GIBBS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **31**, (1861) 63; **34**, (1862) 341; **37**, (1864) 57; *J. prakt. Chem.* **84**, (1861) 65; **91**, (1864) 171; **94**, (1865) 10; *Ann.* **120**, (1861) 99; *C.-B.* **1864**, 355; *J. B.* **1863**, 290). — 9. Man versetzt iridiumhaltiges $(NH_4)_2PtCl_6$ mit so viel W., daß sämtliches Iridiumsalz gelöst werden kann, dann mit krist. Oxalsäure, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, kocht 2 bis 3 Minuten lang, sättigt halb mit NH_4Cl und läßt erkalten, wobei $(NH_4)_2PtCl_6$ ungel. bleibt. Auch hierbei bleibt Ir als $IrCl_3$ in der Lsg. [S. weiteres bei Ir.] M. CAREY LEA (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **38**, (1864) 81; *Chem. N.* **10**, (1864) 279, 301; **11**, (1865) 3, 13; *J. prakt. Chem.* **95**, (1865) 351; *J. B.* **1864**, 290; *C.-B.* **1865**, 393). — 10. Man erhitzt $(NH_4)_2(Pt,Ir)Cl_6$ mit wenig W. und fügt H_2S-W. hinzu. Mit dem abgeschiedenen S fällt Platinsulfid nieder; Iridiumsulfid wird nur bei sehr überschüssigem H_2S gefällt. Der Nd., der auch iridiumfreies $(NH_4)_2PtCl_6$ enthält, liefert beim Glühen Pt. Doch bleibt noch viel Pt in Lsg., das man durch starkes Einengen und Auflösen von NH_4Cl in der erkalteten Lösung gewinnt. CLAUS (*Ann.* **107**, (1858) 141). Man trennt Ir von den Platinmetallen durch H_2S. BETTENDORF (*Sitzungsber. Niederrhein. Ver. Naturwiss.* **1872**, 9). — 11. Man übergießt $(NH_4)_2(Pt,Ir)Cl_6$ mit W. und leitet SO_2 ein, wobei sich das Iridiumsalz mit olivengrüner Farbe als Irido-iridisalz auflöst, während reines, in H_2SO_3 swl. $(NH_4)_2PtCl_6$ zurückbleibt. CLAUS (*J. prakt. Chem.* **42**, (1847) 351, 363; *Ann.* **107**, (1858) 134). — 12. Wird fein zerriebenes $(NH_4)_2(Pt,Ir)Cl_6$ mit allmählich zugesetzter nicht überschüssiger KCN-Lsg. gelinde digeriert, bis der Rückstand gleichmäßig hell gelbbraun geworden ist, so erhält man durch Umkristallisieren des ungelösten Anteils aus h. W. reines $(NH_4)KPtCl_6$. WÖHLER u. MUCKLÉ (*Ann.* **104**, 368; *J. B.* **1857**, 262). Auch hier reduziert das KCN vorzugsweise $IrCl_4$, weit langsamer $PtCl_4$. CLAUS. — Die letzteren 3 Weisen eignen sich besonders zur Trennung von wenig Pt von viel Iridium. CLAUS.

13. Man kocht Platinschnitzel, um zunächst oberflächliche Verunreinigungen zu entfernen, nacheinander mit HCl und HNO_3, löst in Königswasser, entfernt den größten Teil der HNO_3 durch wiederholtes Eindampfen mit HCl, verd. die Lsg. bis auf 5 % Pt, behandelt zur Entfernung von Ir und Fe mit so viel einer verd. Lsg. von reinem NH_4Cl, daß ungefähr 98 % des Pt ausgefällt werden, wäscht den Nd. sorgfältig, trocknet, reduziert in reinem H, wäscht das NH_4Cl aus dem Platinschwarz heraus und kocht das letztere zur Lsg. von etwa vorhandenen Spuren von Fe mit mehreren Anteilen konz. HCl. E. H. ARCHIBALD (*Proc. Edinb. Soc.* **29**, (1908/9) VIII; *Z. anorg. Chem.* **66**, (1910) 176). Fe läßt sich aus Pt durch wochenlange Extraktion mit immer erneuter HCl entfernen. A. CLASSEN (*Ber.* **23**, 938; *C.-B.* **1890** I, 854). Die Entfernung der letzten Spuren von Fe gelingt so nicht. Es ist notwendig, die Fällung als $(NH_4)_2PtCl_6$, die Reduktion mit H und das Kochen mit HCl mehrere Male zu wiederholen. Die Entfernung des Ir läßt sich an der Färbung des Rückstands, den die Mutterlauge einer Fällung beim Eindampfen hinterläßt, verfolgen, da die dunkelrote charakteristische Färbung der Ir-Verbb. auch bei Ggw. von nur Spuren sofort auftritt. Nach dreimaliger Wiederholung der obigen Operation ist kein Ir mehr vorhanden. ARCHIBALD. Das Spektrum des erhaltenen Pt zeigt keine Anzeichen mehr für die Ggw. von irgend welchen andern Platinmetallen oder Eisen; selbst die stärksten Ir-Linien fehlen völlig. SAUNDERS bei ARCHIBALD. — 14. Osmiridiumerz mit 35 % Pt kocht man zur Entfernung der geringen vorhandenen Mengen Fe mehrere Male mit

konz. HCl, wäscht gut aus, kocht mehrmals mit HNO_3, dann mit Königswasser, bis nichts mehr in Lsg. zu gehen scheint, dampft die Lsgg. zur Vertreibung der HNO_3 mit viel überschüssiger HCl ein, verd. die Lsg. bis auf 5 % Pt, gibt ziemlich viel A. hinzu, fällt mit NH_4Cl, und dampft ein. Die Mutterlauge der Fällung zeigt an, daß ziemlich viel Ir mit dem Pt in Lsg. gegangen ist. Das $(NH_4)_2PtCl_6$ wird sorgfältig ausgewaschen, mit Ammoniumformiat reduziert, und das fein verteilte Pt mit HCl und HNO_3 getrennt zur Entfernung der in diesen Säuren l. Metalle gekocht. Dann löst man, da selbst nach achtmaliger Behandlung mit je 50 ccm HCl bei jedesmaligem 2 Stunden langem Kochen noch Fe in der Lsg. gef. wurde, das Pt in Königswasser und behandelt nach VON SCHNEIDER [s. oben S. 27] und K. SEUBERT (*Ann.* **207**, (1881) 8) [s. bei $PtCl_4$], worauf man das reduzierte Pt wiederum mit HNO_3 und HCl behandelt. Nun ist nur noch eine Spur Fe zugegen. Man wiederholt Fällung und Reduktion viermal, löst in Königswasser und elektrolysiert bei möglichst geringer Spannung, bis 90 % des Pt abgeschieden sind, mit einer vorher dick mit elektrolytischem Pt überzogenen Platinanode. Um neue Verunreinigungen an Ir oder Fe aus der Anode zu vermeiden, löst man nur 75 % des Ueberzugs auf. ARCHIBALD. — 15. Man gibt zu einer Pt, Pd und Rh (nicht mehr Os, Ir [Trennung von Ir vermittels des im Folgenden angewandten KNO_2 s. oben unter (8)] und Ru) enthaltenden Lsg., also etwa einer salzsauren Lsg., wie man sie nach Behandlung des Platinerzes nach DEVILLE u. DEBRAY (Verflüchtigung von Os und Ru, Abscheidung von Ir mittels Pb) erhält, nach passender Verd. bei 60° allmählich KNO_2, läßt erkalten und filtriert vom kristallinischen Nd. des völlig reinen K_2PtCl_6 ab. Aus dem Filtrat fällt bei erneutem Erhitzen und neuer Zugabe von KNO_2, besonders beim Reiben mit einem Glasstab, ein kristallinischer Nd. des K-Rh-Doppelnitrits aus (quantitativ, falls die Fl. genug KCl enthält), der Pb, Bi und Sn mitreißt. Man filtriert nach dem Erkalten, gibt eine neue Menge KNO_2 hinzu, wodurch Fe und Cu abgeschieden werden, von denen man abfiltriert, und läßt Pt und Pd aus der goldgelben Lsg. als Doppelnitrite auskristallisieren (wenn beträchtliche Mengen zugegen sind) oder führt sie durch verd. HCl in Chloride über und scheidet sie nach bekannten Methoden ab. A. JOLY u. E. LEIDIÉ (*Compt. rend.* **112**, (1891) 1260). Es würde sich empfehlen, das Kaliumplatonitrit in $K_2Pt[CO_2.CO_2](NO_2)_2,H_2O$ [siehe dieses] überzuführen, um das gereinigte Metall so vollständiger (wegen der geringen Löslichkeit der Verb.) zu erhalten. Ferner würde die Zers. der Verb. durch die Wärme mit einigen nachfolgenden Waschungen die sofortige Regeneration des Metalls, das man bei Anwendung der Verb. in fein pulverisiertem Zustande sehr fein verteilt erhält, möglich machen. M. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 484). — 16. Reines Pt (für At.-Gew.-Bestt.) erhält man nach FINKENER auf folgende Weise: Man übergießt technisch reines Pt mit starker HCl, erwärmt, fügt in Anteilen von je 1 ccm HNO_3 hinzu, indem man mit dem erneuten Zusatz stets wartet, bis der weitere Lösungsvorgang aufgehört hat (die Lsg. erfolgt so viel schneller, als wenn man sofort Königswasser einwirken läßt), dampft nach völligem Lösen ein, nimmt den Rückstand mit HCl auf, dampft wieder ein, wiederholt dies, bis die HNO_3 völlig entfernt ist, löst in HCl, fällt mit NH_4Cl, filtriert, löst das unreine $(NH_4)_2PtCl_6$ in h. W., tropft zur sd. h. Lsg. so lange eine verd. Lsg. von $FeCl_2$, bis die Fl. nicht mehr heller wird, läßt erkalten, filtriert vom nunmehr iridiumfreien $(NH_4)_2PtCl_6$ ab (das Ir ist in Ammoniumiridiumsesquichlorid übergeführt und bleibt in Lsg.) und glüht. Das erhaltene schwammförmige Pt wird wie oben in HCl und HNO_3 gelöst, die HNO_3 entfernt und das $PtCl_4$ mit NaCl als Na_2PtCl_6 gefällt, eingedampft und in A. gelöst. Man filtriert von den ungelöst gebliebenen übrigen Platinmetallen (besonders Rh, Pd und Ru) ab, dampft ein, glüht in einer Atm. von Leuchtgas, nimmt den Rückstand mit W. auf, filtriert, wäscht, trocknet und schmilzt das nunmehr völlig reine Pt in der Knallgasflamme auf Holzkohle. C. KRUG

(*Die Platinkupferlegierungen, ihre Herst. und ihr chem. Verhalten, Dissert., Leipzig* (*Berlin*) **1903**, 15). — 17. Man fällt ein Platinsalz mit Alkaliformiat, wäscht den Nd., trocknet, kocht mit konz. HNO_3 aus, wäscht und trocknet. J. H. GLADSTONE u. A. TRIBE (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 175; *Ber.* **12**, (1879) 390). — 18. Vorschlag, das Feinen des Pt mit Br zu versuchen. R. WAGNER (*C.-B.* **1875**, 713 [Original]; *Dingl.* **218**, (1875) 254). — 19. Verunreinigungen mit unedlen Metallen (Cu, Pb) lassen sich von den Metallen der Platingruppe durch Reduktionsmittel nicht entfernen. Letztere nämlich reißen beim Ausfallen stets einen Teil der unedlen Metalle mit sich, welche Eigenschaft auf Kontaktwirkung, Oberflächenanziehung oder wirklicher chemischer Verwandtschaft beruht. TH. WILM (*J. russ. phys. Ges.* **13**, (1881) 360; *C.-B.* **1882**, 23).

IV$^{a, 2}$. **Aus Rückständen.** A. *Aus den bei der Darstellung des Platins aus dem Erz erhaltenen Rückständen.* — 1. Die platinreicheren Abfälle von (3), (4), (5) unter A, a) werden mit so viel PbO, daß die entstehende Legierung wenigstens 3 T. Pb auf 1 Pt enthält, dann mit Sand und Kohle in einem Tiegel eingeschm., dessen Boden durchlöchert ist, und der in einem andern gleich großen steht. In letzteren fließen die Reaktionsprodukte. Die Legierung sammelt sich am Boden. Die Schlacke fließt allmählich ab. Die platinärmeren Abfälle werden mit 1 T. Glas, wenig CaO und Flußspath in einem kleinen Schachtofen der Goldaffinieranstalten eingeschm. Hierbei erhält man platinhaltiges Pb und 21.6% Pt enthaltendes Roheisen. Letzteres ergibt beim Zusammenschmelzen mit $6^1/_2$ T. Bleiglätte und $1^1/_2$ T. Sand in dem eben beschriebenen Tiegel Platinblei und eine Ferrosilikatschlacke. DEVILLE u. DEBRAY. — 2. Man schm. die bei der Gewinnung des Pt aus dem Erz erhaltenen festen Rückstände (sie enthalten von Königswasser nicht angegriffene Körner von Pt-Ir- und Pt-Rh-Legierungen, chemisch unangreifbares und angreifbares Osmiridium und die Gangart des benutzten Platinerzes) mit dem dreifachen Gew. eines Gemenges gleicher Teile NaOH und $NaNO_3$ bei lebhafter Rotglut in einem dickwandigen schmiedeeisernen Tiegel etwa eine Stunde lang, rührt während der letzten 20 Minuten ständig mit einem schmiedeeisernen Löffel um, gießt die geschm. M. in gußeiserne Zainformen, zerschlägt sie nach dem Erkalten, kocht die Stücke mit so viel W., daß man eine starke, sämtliche gallertartige Säuren gel. enthaltende NaOH, die auch das Os als Natriumosmiat aufweist, bekommt, filtriert die Fl. von den unl. Oxyden ab, befreit den Rückstand durch Auslaugen vom überschüssigen Alkali, löst ihn in Königswasser, filtriert vom ungelösten Osmiridium ab (die Lsg. enthält Fe, Cu, Pb, Ir, Rh, Pt und Ru), verjagt das überschüssige Königswasser durch Abdampfen und nimmt mit W. und HCl wieder auf. Zu der so erhaltenen Lsg. gibt man die mit HCl angesäuerten, von der Platingewinnung übrig gebliebenen Mutterlaugen. Die Fll. fällt man mit H_2S in 4 bis 5 großen, etwa 70 l fassenden, wie ein WOULF'scher Apparat angeordneten Steinzeugflaschen, deren jede einen zur Einleitung von W.-Dampf (zwecks Erwärmung) dienenden Tubulus trägt, bei 70° etwa 15 Stunden lang, gießt die Mutterlauge, wenn sie durch etwas l. Iridiumsulfid nur noch sehr schwach gelb ist, in eine Kufe mit Eisenstäben (an die sie etwas Ir abgibt) ab und läßt die gefällten Sulfide auf großen Zeugfiltern abtropfen. Auf die erhaltene M. läßt man (in schmiedeeisernen Gefäßen oder solchen aus Pt) konz. H_2SO_4 einwirken, wodurch die Beimengungen (S, CuS und PbS; das Fe bleibt bei der Einw. des H_2S in der Mutterlauge) in SO_2 und l. Sulfate verwandelt werden, verd., wenn sich nach anhaltendem Sieden kein SO_2 mehr entwickelt, mit viel W., filtriert, wäscht die Sulfide der Platinmetalle aus, bis NH_3 im Waschwasser weder Fe noch Cu mehr anzeigt, gibt allmählich mäßig konz. HNO_3 und erst nach dem Aufhören des Aufbrausens HCl hinzu, erwärmt zunächst langsam, darauf zum Sieden, filtriert von wenig abgeschiedenem $PbCl_2$ ab und verarbeitet durch Fällung mit NH_4Cl nach den bekannten Methoden weiter auf die einzelnen Platinmetalle. A. GUYARD (*Compt. rend.* **56**, (1863) 1177; *Dingl.* **169**, (1863) 278). — 3. Man behandelt die Rück-

stände von der Verarbeitung der Platinerze und die von $(NH_4)_2PtCl_6$ abfiltrierte Fl. mit sd. Königswasser (Lösen von Pt, Pd und Rh) und fällt das Pt mit NH_4Cl (dann das Pd, nach Neutralisierung durch Na_2CO_3, mit $Hg(CN)_2$ als $Pd(CN)_2$, wonach man das Rh in der Lsg. behält, das man nach dem Eindampfen mit HCl durch Behandlung mit A. als Na_3RhCl_6 gewinnt). Durch Erhitzen des bei Behandlung mit Königswasser verbliebenen Rückstands wird Os als OsO_4 verflüchtigt, Ru im heißeren Teile des Zugrohrs als Oxyd abgesetzt. Der Glührückstand wird mit NaCl gemengt und im Cl-Strom erhitzt, wobei sich Na_2IrCl_6 bildet, das aus der geglühten M. durch sd. W. herausgelöst wird. WYATT (*Eng. Min. J.* **44**, (1887) 273). — 4. In dem aus sogenannten gefällten Platinrückständen gewonnenen, viel Pt enthaltenden schwarzen kristallinischen Ammoniumiridiumchlorid kann man Pt und Ir direkt, ohne vorher zu reduzieren, trennen, wenn man mit NaOH kocht, filtriert, mit HCl ansäuert und mit NH_4Cl fällt. Man erhält sehr reines $(NH_4)_2PtCl_6$. Während des Kochens mit NaOH (oder auch KOH) bildet sich dabei ein amorpher graugelblicher oder bläulichgrauer Nd. von äußerst explosiven Eigenschaften, der neben etwas Pt fast sämtliches Ir enthält und wahrscheinlich aus einer komplizierten NH_4-Verb. sämtlicher Platinmetalle besteht. TH. WILM (*Ber.* **19**, (1886) 950; *J. russ. phys. Ges.* **18**, (1886) 376).

B. *Aus Scheidegold und Scheidesilber.* — 1. Man zerstößt die beim Schmelzen von Scheidegold mit KNO_3 gebildeten Schlacken fein, behandelt sie mit W., um alles darin Lösliche aufzulösen, wäscht den Rückstand durch Dekantieren und trocknet gelinde in einem gußeisernen Kessel. Dabei enthält die wss. Lsg. neben KOH usw. auch stets etwas Pt, das jedoch nur sehr umständlich zu gewinnen wäre. In dem Rückstand ist eine nur einigermaßen nutzbringende Trennung des Au und Pt durch Schlämmen nicht zu erzielen. [Näheres im Original.] Den trocknen Rückstand befeuchtet man mit englischer H_2SO_4, bis man einen zähen Brei erhält, erhitzt bis zur Vertreibung sämtlicher Dämpfe der überschüssigen H_2SO_4, läßt erkalten und kocht unter Zusatz von etwas H_2SO_4 in einem Kessel aus Cu oder Pb, wobei K_2SO_4 und $Al_2(SO_4)_3$ mit noch anderen Sulfaten (worunter stets Ag_2SO_4) gelöst werden, während als Rückstand SiO_2, Au und Pt, mit Beimengung von etwa vorhandenen unl. Sulfaten (z. B. $PbSO_4$) bleiben. Aus dem Rückstand löst man mit Königswasser in bedeckten Porzellanschüsseln Au und Pt als Chloride, filtriert von SiO_2 ab, wäscht dieses sehr sorgsam und anhaltend aus, setzt zu den vereinigten konz. Filtraten und durch Eindampfen eingeengten Waschwässern bei 70° eine ebenfalls 70° w. Lsg. von $FeCl_2$ oder $FeSO_4$ in zuerst kleinen, dann größeren Anteilen so lange, bis sämtliches Au ausgefällt ist, scheidet (nach Auswaschen und Dekantieren) aus dem w. Filtrat durch regulinisches Fe das Pt quantitativ als Mohr ab, wäscht ihn sorgfältig, entfernt das mitgefällte Pd und Cu durch Kochen mit reiner verd. und später konz. HCl, löst in Königswasser, fällt die konz. Lsg. mit NH_4Cl und behandelt das $(NH_4)_2PtCl_6$ weiter. Die Methode ist nicht empfehlenswert. [Gründe im Original.] M. PETTENKOFER (*Dingl.* **111**, (1849) 365). Besser übergießt man die gewogenen Schlacken von mehreren Schmelzen mit so viel W., daß sie zu einem dünnen Brei zerfallen können (das Zerfallen erfolgt langsam, bei 8 bis 10 kg Schlacken selbst in der Wärme erst in 8 bis 10 Tagen), mengt mit dem Brei innig gepulverte Bleiglätte (2 T.), gepulverten rohen Weinstein (1 T.), trocknes Na_2CO_3 (4 T.) und Glaspulver (2 T.) (die Zahlen gelten für 8 T. trockne Schlacken), trocknet das Gemenge in einem Kessel aus Cu oder Fe, zuletzt unter Aufrühren mit einem Spatel ein, bringt es allmählich in einen rotglühenden Tiegel und schm. bei allmählich verstärktem Feuer nieder. Nachdem sich die M. gehörige Zeit in ruhigem Fluß befunden hat, läßt man erkalten, treibt (die graue Schlacke darf keine Metallkörner mehr enthalten) das Werkblei auf einem Treibherde ab, schm. und körnt den Blick im Tiegel und löst das Gekörnte in Königswasser unter gelindem Erwärmen im Sandbad in

einer tubulierten Glasretorte mit Vorlage, in der sich der größte Teil des von den entwickelten Dämpfen mit fortgerissenen Au und Pt sammelt. Aus der Lsg. treibt man durch weiteres Erwärmen sämtliche HNO_3 aus, wobei man die Lsg. beträchtlich konz. kann, filtriert von stets vorhandenem unl. AgCl und $PbCl_2$ in eine Porzellanschale ab, wäscht mit w. W. aus, erwärmt die vereinigten Filtrate im Wasserbad, fällt aus ihnen Au durch $FeSO_4$ oder $FeCl_2$ quantitativ und scheidet aus Filtrat und Waschwässern die Platinmetalle in der Wärme durch regulinisches Fe ab. Den Nd. kocht man mit HNO_3 aus, löst den Rückstand in Königswasser, fällt $PtCl_4$ als $(NH_4)_2PtCl_6$ mit NH_4Cl und verarbeitet weiter auf Pt. PETTENKOFER (*a. a. O.*, 369). Vgl. a. PETTENKOFER (*Bull. Akad. München* **1848**, 142; *Pogg.* **74**, (1848) 316). — 2. Man schm. die Schlacken vom Schmelzen des Scheidegoldes mit KNO_3 in einem Graphittiegel zur Ansammlung eingemengter Goldkörner in einen König um, bringt in ein Bad von geschm. Zn, das Pt und die Platinmetalle aufnimmt, entfernt die Schlacke, behandelt die Legierung mit verd. H_2SO_4 und trennt das zurückgelassene Pt und die Platinmetalle. T. ULKE (*Min. Ind.* **5**, (1897) 304; *Berg- u. hüttenm.-Ztg.* **56**, (1897) 421). — 3. Aus dem bei der Feingold Darst. durch Reduktion des gebildeten $FeCl_3$ mit reinem Fe (Knopfeisen) entstehenden Schlamm, der Pt, Pd, Ag, Ir, Rh, Ru, Cu, Sb, Pb, Bi, As, Sn, Se, C, Si enthält, nimmt man die größeren Fe-Teile heraus bzw. entfernt sie durch Sieben, digeriert zur Entfernung der kleineren Fe-Teile einige Zeit mit $FeCl_3$, wodurch gleichzeitig viel Cu ausgezogen wird (etwa bei zu langem Digerieren mit dem Cu herausgelöstes Pd wird durch Fe wieder ausgefällt und mit dem Schlamm vereinigt), wäscht mehrmals mit HCl enthaltendem W., trocknet und schm. mit Na_2CO_3 und Kohle. Die neben Natriumsilikat und Na_2CO_3 wesentlich Na_2Se enthaltende Schlacke wird von den Metallkönigen getrennt, diese aufs Neue geschm., granuliert und im Glaskolben mit überschüssige HCl enthaltendem Königswasser gekocht. Dabei wird nur so viel Säuregemisch zugegeben und so lange gekocht, bis die zuerst mit aufgelösten andern Metalle sich an dem noch in Körnern vorhandenen Cu wieder ausscheiden bzw. durch dieses gefällt werden. Das noch in Lsg. befindliche $CuCl_2$ und CuCl wird durch die überschüssige HCl gelöst erhalten. Durch Wiederholungen des Kochens mit dem Säuregemisch kann so sämtliches Cu in Lsg. gebracht und entfernt werden. Löst sich beim letzten Aufguß anderes Metall (zuerst Pd) mit auf, so wird es durch Cu-Draht wieder ausgefällt. Nach gänzlicher Entfernung des Cu könnte durch Kochen mit Königswasser zuerst Pd, dann Pt, endlich Au durch fraktionierte Lsg entfernt werden, doch werden die Metalle gleichzeitig gelöst, die Lsg. zur Abscheidung des meisten Sb mit sehr viel W. verd., absetzen gelassen [filtriert bzw. dekantiert], bis zur früheren Konsistenz eingedampft, das Au durch eine konstante galvanische Batterie ausgefällt und das Pt aus der Lsg. durch NH_4Cl als $(NH_4)_2PtCl_6$ gefällt. (Aus diesem gewonnener Platinschwamm enthält nur 0.5 % fremde Metalle.) Fällt man Au nicht elektrolytisch, sondern mit $FeCl_2$, so bleibt (infolge Reduktion zu $PtCl_2$) beim Behandeln mit NH_4Cl ein Teil des Pt in der Lösung. L. OPIFICIUS (*Dingl.* **224**. 414; *Techn. J. B.* **1877**, 113). S. a. den Bericht über diese Gewinnungsmethode von J. W. KLEVER (*Pharm. Z. Rußl.* **16**, (1877) 354). — 4. Man löst Pt und Ir enthaltende Au-Barren völlig in Königswasser, verdampft die filtrierte Lsg. auf dem Wasserbade zur Trockne, indem man gelegentlich HCl zufügt, bis die HNO_3 völlig vertrieben ist, löst das krist. Salz in möglichst wenig W., filtriert, fügt zum Filtrat konz. NH_4Cl-Lsg., bis sich kein Nd. mehr bildet, läßt den Nd. mit der Mutterlauge mindestens 24 Stunden bei etwa 80° stehen, saugt ab, wäscht mit konz. mit $^1/_3$ Vol. W. versetzter NH_4Cl-Lsg, bringt auf ein Filter, wäscht mit verd. HCl, trocknet sorgfältig, verascht im Platintiegel, erwärmt den Ir enthaltenden Pt-Schwamm mit Königswasser, das mit dem vier- oder fünffachen Vol. W. verd. ist, und wiederholt diese Behandlung von Zeit zu Zeit, bis das Königswasser durch Pt nicht mehr gefärbt wird. So erzielt

man eine völlige Trennung des Pt vom Ir. A. BAKER u. Co. bei ULKE (*Min. Ind.* 4, (1896) 359). — 5. Man siebt platinhaltige Goldfeilspäne durch ein 0.5 mm Sieb und digeriert die Siebfeine so lange im Glaskolben mit reiner HNO_3 (D. 1.199), wie sich noch Ag auflöst, wobei nur sehr wenig Pt als $Ag_2Pt(NO_2)_4$ in Lsg. geht, dekantiert, wäscht die rückständigen Späne mit W., übergießt mit Königswasser (nach PRAT mit 100 ccm konz. HCl, 43 ccm HNO_3 und 143 ccm W.), gießt, sobald keine Bläschen mehr aufsteigen, die Au-Lsg. vom Rückstande (Pt) ab, wäscht diesen gut mit W. durch, übergießt mit verd. NH_3 (zwecks Beseitigung des AgCl, das die Goldfragmente von weißer oder gemischter Karatierung völlig überzieht und ihre Berührung mit dem Königswasser hindert), schüttelt kräftig, fügt wieder Königswasser hinzu und wiederholt Behandlung mit Königswasser und Ausschütteln mit NH_3 so oft, bis Au und Ag völlig extrahiert sind (sechsmal). Erhalten aus 761 g Scheidemasse 386.2 g Pt. Aus der Lsg. scheidet man, nach Versetzen mit verd. HCl und Erwärmen, bis HNO_3 völlig entfernt ist und $AuCl_3$ herauskristallisiert, sowie nach Lösen des ausgeschiedenen $AuCl_3$ mit W. (und Abfiltrieren der Lsg. vom Rückstand), Pt durch NH_4Cl-Lsg. ab und glüht. Ausbeute noch 7.649 g Platinschwamm. E. PŘIWOZNIK (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 47, (1899) 356). — 6. Platinhaltige Goldspäne, die eine Legierung von Au, Pt und Ag bilden, schm. man mit der dreifachen Menge Zn ein, granuliert durch Eingießen in W., übergießt im geräumigen Glaskolben mit W., setzt vorsichtig konz. H_2SO_4 zu, bis heftige H-Entw. auftritt, gießt die Lsg. (nur das Zn) vom Rückstand klar ab, süßt diesen gut aus, entzieht ihm das Ag durch HNO_3 (D. 1.199), behandelt mit Königswasser von oben angegebener Zus., zunächst bei gewöhnlicher, darauf bei erhöhter Temp. (ein etwaiger Rückstand ist in konz. Königswasser zu lösen und dann zur Haupt-Lsg. zuzufügen), dampft unter öfterem Zusatz von HCl in einer Porzellanschale zur Trockne, löst die Chloride des Au und Pt in h. W. und trennt wie oben angegeben. PŘIWOZNIK (*a. a. O.*, 357). — 7. Pt trennt man von Ir und Rh durch Elektrolyse der Lsg. des $PtCl_4$ mit Anoden der Legierung des Pt mit dem Ir oder Rhodium. BORCHERS bei T. ULKE (*a. a. O.*, 360). [S. a. (1) unter IV$^{a, 1}$ B, c), S. 29.] — 8. Bei der Gewinnung von Pt aus dem Scheidesilber scheidet man Au aus der Königswasser-Lsg. durch $FeCl_2$ ab, regeneriert die $FeCl_3$-Lauge mit Fe-Abfällen, wobei jede Spur Pt und Pd, die in der Königswasser-Lsg. war, neben einer größeren Menge Cu ausfällt, befreit den schwarzen Schlamm mit $FeCl_3$ von der größten Menge Cu, löst in Königswasser und fällt (zur Entfernung von etwa noch vorhandenem Au) Pt mit NH_4Cl, Pd mit NH_3 und HCl als gelbes Ammoniumpalladiumchlorid. Ist Se in der Ausgangsmasse vorhanden, so schm. man den schwarzen Schlamm vor dem Behandeln mit $FeCl_3$ zunächst mit Na_2CO_3 und Kohle. H. RÖSSLER (*Ann.* **180**, (1876) 243). — 9. Der bei Auflösung von güldischem Ag in H_2SO_4 bleibende Rückstand weist außer Au die im Scheidegut enthaltenen Platinmetalle neben Se, As, Sb und Bi auf. [Weiteres im Original.] Auch bleibt beim Auflösen von selenhaltigem Ag im Goldschlamm Ag_2Se, das sich im Königswasser mit auflöst und beim Fällen des Au mit $FeCl_2$ zum geringen Teil in dieses geht. Beim Behandeln der erhaltenen $FeCl_3$-Lsg. zur Umwandlung in $FeCl_2$ mit Fe fallen die Platinmetalle nebst Se und allen verunreinigenden Substanzen als schwarzer Schlamm aus, der beim Schmelzen unter Fluß viel leichter schm., als der hohe Gehalt an Pt erwarten läßt. Zur Gewinnung der Platinmetalle löst man ihn wieder in Königswasser und fällt das Pt durch NH_4Cl. Aus der Mutterlauge gewinnt man das Pd durch Fällen mit NH_3, Lösen des Nd. in überschüssigem NH_3 (ein hierbei etwa bleibender Rückstand enthält meist As, Sb, Bi) und Fällen mit HCl. FR. RÖSSLER (*Synthese einig. Erzminer. u. analog. Metallverbb. durch Auflösen u. Kristallisierenlassen ders. in geschm. Metallen, Dissert., Berlin* **1895**; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **54**, (1895) 404). — Ueber die Gewinnung von Pt aus den Abwässern der Edelmetallfabriken s. A. MAHRINGER (*Elektrochem. Z.* 18, 301, 336; *C.-B.* **1912** I, 1512). — Ueber die Gewinnung von Pt bei der Scheidung alter Taler (in Frankfurt a. M.) s. a. ANONYMUS (*Industr.-Blätt.* 12, (1875) 386; *Dingl.* **218**, (1875) 376).

C. *Aus Chloroplatinaten und ihren Waschwässern.* — Reinigung der bei der Best. von K erhaltenen Platinrückstände: J. CHALMERS u. R. R. TATLOCK (*Proc. Phil. Soc. Glasgow* 6, (1868) 390; *Chem. N.* 17, (1868) 199). — 1. Man setzt alkoh. Wasch-Fll. von K_2PtCl_6 in einem gut verschlossenen Gefäß dem direkten Sonnenlicht aus. Nach längerer Zeit tritt Entfärbung ein, und sämtliches Pt scheidet sich in metallischem Zustande am Boden und an den Seiten des Gefäßes ab. A. W. BLAIR (*J. Ind. Eng. Chem.* 2, 102; *C.-B.* 1910 II, 370). — 2. Man verdampft die zu verarbeitende Lsg. von $(NH_4)_2PtCl_6$ oder $PtCl_4$ zur Entfernung freier Säure, löst den Rückstand in W., sodaß auf jedes g Pt etwa 250 bis 300 ccm Fl. entstehen, und bringt die Lsg. in eine Flasche, die man zu drei Vierteln mit H [Näheres im Original] füllt. Sobald sich, gewöhnlich nach einer halben Stunde, an der Oberfläche der Fl. einzelne metallische Flitter zeigen, verschließt man die vorher mit einem Korken verstopfte Flasche mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel, schüttelt $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden und dann, nach Beginn der Trübung der Fl., noch weiter $^1/_4$ Stunde, worauf die Fl. wasserklar ist, hält die Flasche noch einige Stunden verschlossen, wäscht das erhaltene Pt gut aus und trocknet. Die Methode läßt sich auf die Ausziehung des Pt aus dem Erz gut anwenden. C. BRUNNER (*Mitt. naturf. Ges. Bern* 1864, 17; *Pogg.* 122, (1864) 156). — 3. Man fällt die $PtCl_4$ enthaltenden Fll. mit der genügenden Menge von KCl, läßt 24 Stunden absetzen, dekantiert die überstehende Fl. ab, bringt den Nd. in eine Porzellanschale, gibt dazu die Lsgg., die man durch Auskochen von K_2PtCl_6 enthaltenden Filtern mit W. erhält, fügt Na_2CO_3 bis zur alkal. Rk. hinzu, erhitzt unter zeitweisem Rühren mehrere Stunden auf dem Wasserbad, filtriert, sobald sich ein schwarzer Nd. abgeschieden hat und die Fl. nur noch einen schwachen gelblichen Ton hat, wäscht zuerst mit sd. W., dann mit sd. HNO_3 und dann wieder mit W., bis das Filtrat frei von Cl ist, und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur. J. POST (*Deutsch-Amer. Apoth.-Ztg.* 3, (1882) *15. August*; *Chem. N.* 46, (1882) 243). — 4. Man bringt die platinhaltigen Ndd. in einer Porzellanschale mit wss. K_2CO_3, Na_2CO_3 oder NaOH zusammen, erwärmt vorsichtig auf dem Wasserbade, gibt allmählich die alkoh. platinhaltigen Waschwässer hinzu, dekantiert, sobald die Fl. fast farblos erscheint, von dem durch Reduktion gebildeten Pt-Schwamm wiederholt mit sd. W. ab, wäscht bis zur verschwindenden Cl-Rk. auf einem Filter aus, trocknet und glüht. (Um $PtCl_4$ zu gewinnen, kocht man das Pt dann mit HCl aus, löst in Königswasser (am besten auf dem Wasserbad), dampft wiederholt ein, löst wieder in sd. W., um N_2O_3 zu entfernen, und bleicht endlich im direkten Sonnenlicht.) TH. KNÖSEL (*Ber.* 6, (1873) 1159). — 5. Man versetzt die Lsg. von 50 g trocknem Natriumformiat mit 50 ccm NaOH von 30° Bé., bringt das Gemisch auf dem Sandbade zum Sieden, fügt allmählich das K_2PtCl_6 (obige Zahlen beziehen sich auf eine zu verarbeitende Menge von 100 g) hinzu, indem man mit dem neuem Zugeben stets wartet, bis das Aufbrausen vorüber ist, hält etwa $^1/_4$ Stunde auf Siede-Temp., läßt das pulvrige Pt sich absetzen, dekantiert die Fl. und wäscht den Metallstaub mehrfach mit sd. mit HCl angesäuertem W. Aehnlich verfährt man mit den von der Best. des K als K_2PtCl_6 herrührenden Fll. (Lsgg. von $PtCl_4$ und K_2PtCl_6 in A. und Ae.), indem man sie dest., wobei ein beträchtlicher Teil des Pt reduziert wird, dann mit NaOH (bis zum Ueberschuß) neutralisiert, zum Sieden bringt und so lange Natriumformiat zugibt, wie noch Aufbrausen erfolgt. Dann wäscht man wie oben. Nach diesem Verfahren bleibt kein Pt in den Lsgg. zurück. E. DUVILLIER (*Compt. rend.* 84, (1877) 444; *Ann. Chim. Phys.* [5] 10, (1877) 572). — 6. Man versetzt Na_2PtCl_6 (oder die Waschwässer von Alkali-Bestt. durch $PtCl_4$ nebst den darin abgesetzten gelben Ndd.) mit viel überschüssigem Na_2CO_3, gibt eine entsprechende Menge gewöhnlichen Stärkezuckers hinzu, kocht das Ganze unter ständigem Umrühren, bis die M. sammetschwarz geworden ist, übersättigt mit verd. H_2SO_4, erhitzt noch einige Zeit und süßt dann das nunmehr schnell zu Boden gefallene Pt mit W. gehörig aus. R. BÖTTGER (*Ann.* 128, (1863)

247). — 7. Man sammelt das Pt von K-Bestt. und fügt zur h. Lsg. von K_2PtCl_6 Aluminium, in Form von Schnitzeln oder Drehspänen. Dabei bildet sich in wenigen Minuten ein Pt-Al-Paar, und kräftige Reduktion tritt ein. Zugabe von HCl ist nicht nötig, aber empfehlenswert, weil sich das gebildete Pt dann schneller setzt. Wenn die Reduktion vollständig ist, fügt man zur Lsg. HCl hinzu, filtriert so oft, bis das Filtrat klar abläuft, schüttelt das Pt mit W., dekantiert, wiederholt dies, bis das Waschwasser kein Cl mehr enthält, übergießt das Pt mit konz. HNO_3 (um Cu zu entfernen), wäscht dann wieder durch Dekantieren mit W., bis die überstehende Fl. mit Congo-Papier keine saure Rk. mehr gibt, löst das Platinschwarz in Königswasser (5 T. HCl und 1 T. HNO_3), verdampft die Lsg. im Porzellantiegel auf dem Wasserbade, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten fest wird, nimmt den Rückstand mit W. und HCl auf und verdampft nochmals. Entwickeln sich bei Zugabe von W. zu der erhaltenen sirupösen M. nitrose Dämpfe, so gibt man von neuem W. zu, verdampft nochmals und wiederholt dies so oft, bis man bei Verd. keine Entw. von nitrosen Dämpfen mehr erhält. Dann verd. man, filtriert und gibt W. zu, bis die Farbe einer Lsg. von $PtCl_4$ von bekanntem Gehalt erreicht ist. H. W. Wiley (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 258). — 8. Man überschüttet das platinhaltige Salz mit verd. H_2SO_4, gibt ein Stück Zinkblech hinzu und läßt es so lange darin liegen, bis die H-Entw. aufgehört hat und das Pt als Platinschwarz ausgeschieden ist. Parisot (*J. chim. méd., April* **1840**; *Dingl.* **77**, (1840) 396). Das Verf. ist empfehlenswert, sowohl zur Zers. von K_2PtCl_6 und $(NH_4)_2PtCl_6$, wie auch zur Zers. der bei der Darst. des $(NH_4)_2PtCl_6$ erhaltenen Waschwässer. Man digeriert nach beendigter Reduktion das Platinschwarz, um das vielleicht noch mechanisch beigemengte Zn gänzlich zu entfernen, mit etwas HCl, süßt aus und trocknet. R. Böttger (*Ann.* **37**, (1841) 116). — 9. Man filtriert die aufzuarbeitenden Lsgg., löst den Rückstand in Königswasser, verjagt die Säuren aus dem Filtrat durch Eindampfen, nimmt den Rückstand mit h. W. auf, vereinigt mit dem ersten Filtrat, versetzt mit Zinkstaub und konz. HCl, läßt gut absetzen, dekantiert, kocht den Rückstand mit konz. HCl tüchtig aus, wäscht durch Dekantieren mit h. W. bis nahe zum Verschwinden der Cl-Rk. aus, filtriert durch einen gewogenen Goochtiegel, glüht bei schlechtem Filtrieren, wäscht den leichter filtrierbar gewordenen Pt-Mohr völlig aus, löst ihn in Königswasser, befreit durch wiederholtes Abdampfen von HNO_3 und verd. Die Red. der Pt-Salze ließe sich vielleicht auch durch Elektrizität durchführen. A. Berthold (*Z. angew. Chem.* **1901**, 621; *C.-B.* **1901** II, 176).

D. *Aus sonstigen Rückständen.* — 1. Man dampft die Lsgg. und Ndd. in einer Porzellanschale zur Trockne, löst in Königswasser, nimmt mehrmals mit starker HCl auf und dampft wieder ab, behandelt mit viel W. bis zum völligen Lösen, leitet H_2S in die h. schwach saure Lsg., bis sie farblos erscheint, filtriert PtS_2 ab, löst nach gutem Waschen mit W. in Königswasser, dampft zur Trockne ein, nimmt mehrmals mit konz. HCl auf, löst den Rückstand in W., reduziert nach Zugabe von KOH mit Ameisensäure oder A., wäscht das Pt sorgfältig, kocht mit konz. HCl gut aus und wäscht abermals mit W. bis zum Verschwinden der sauren Rk. Die getrennt gesammelten Papierreste werden mit $(NH_4)NO_3$ getränkt, getrocknet, verascht, die Asche in Königswasser gelöst und dann ebenso behandelt wie oben. H. Wolffram (*Ueb. äthylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg* **1900**, 18). — 2. Man behandelt platinhaltige Stoffe (z. B. Platinasbest) mit einem feuchten gasförmigen Gemenge von HCl und Cl, bis sämtliches Pt in H_2PtCl_6 übergegangen ist, laugt mit W., versetzt die Lsg. mit $BaCl_2$ (zwecks Ueberführung vorhandener Sulfate in Chloride), dampft unter Zusatz von NH_4Cl oder KCl so

weit ein, bis die Rk.-M. nach dem Erkalten erstarrt, erhitzt noch weiter eine Zeitlang auf 105° bis 110°, laugt mit A. aus, entzieht dem Rückstand, der das Pt quantitativ in wasserlöslicher Form enthält, das Pt durch sd. W. und fällt nach bekannten Methoden. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER U. CO. (*D. R.-P.* 193457 (1906)). — 3. Das beim h. Entwicklungsprozeß des Platinotyppapiers in die Kaliumoxalat-Lsg. gehende Pt (der größte Teil des vorhandenen) gewinnt man zurück, indem man die alten Entwicklungsbäder auf 60° erhitzt und 1/4 Vol. $FeSO_4$-Lsg. hinzufügt, wodurch das Pt als fein verteilter schwarzer Nd. ausfällt. ANONYMUS (*Brit. J. Phot., 22. Juli* 1892; *Phot. Wchbl.* 1892, 296; *Jahrb. Phot.* 7, (1893) 488). — 4. Aus neutralen oder alkal. photographischen Abfalllaugen (größeren Säureüberschuß nimmt man besser durch Alkali fort) erhält man das Pt (zusammen mit Ag und Au), indem man die Lsg. mit Zinkstaub (etwa fünfmal so viel, wie man Edelmetall vermutet) versetzt, tüchtig mengt und etwas stehen läßt. A. STIEBEL (*Jahrb. Phot.* 9, (1895) 18). — 5. Gemenge und Legierungen, wie Bruchstücke künstlicher Zahngebisse usw., glüht man zur Entfernung der organischen Stoffe 1/4 Stunde schwach in einer offenen Porzellanschale, zieht mit HNO_3 (D. 1.33) unter Erwärmen Ag nebst Pd und etwas Pt aus, bis keine roten Dämpfe mehr auftreten, fällt Ag durch HCl, setzt zur silberfreien Lsg. nach starkem Einengen NH_4Cl, verd. mit der fünffachen Menge stärkstem A., filtriert $(NH_4)_2PtCl_6$ (das bei ziegelroter Farbe Ir enthält) ab und fällt aus der zurückbleibenden alkoh. Fl. nach Neutralisation mit Na_2CO_3 das Pd durch $Hg(CN)_2$. Der in HNO_3 unl., Au und Ag nebst etwas Pt enthaltende Rückstand wird mit Königswasser behandelt, die entstandene Lsg. eingeengt und daraus das Pt durch NH_4Cl und A. ausgefällt. WITTSTEIN (*Pharm. C.-H.* 1866, 3). — 6. Legierungen von Ag mit 25 % bis 30 % Pt, wie sie für zahnärztliche Zwecke benutzt werden, behandelt man mit HNO_3, wodurch sich das gesamte Ag mit etwa 10 % Pt löst, bringt in die Lsg. einen Cu-Stab, wodurch das gesamte gelöste Pt und Ag wieder ausgeschieden wird, löst Ag durch HNO_3, vereinigt das zurückbleibende Pt mit der ersten Menge, löst in Königswasser, fällt mit überschüssigem NH_4Cl, verdampft zur Trockne und glüht. Würde man das Ag mit HCl fällen, so würde das sich aussscheidende AgCl fast ein Viertel des vorhandenen Pt mit niederreißen. H. N. WARREN (*Chem. N.* 66, (1892) 140). — 7. Man behandelt eine Pt, Au und Ag enthaltende Legierung (erhalten durch Schmelzung der Anodenrückstände von der Elektrolyse von Cu-Ni-Steinen) mit HNO_3, wobei das Pt mit dem Ag in Lsg. geht, und fällt mit Zn, nachdem das Ag vorher als AgCl ausgeschieden ist. BALBACH WERKE nach T. ULKE (*Min. Ind.* 4, (1896) 361). — 8. Um Pt aus Spiegeln und Ueberzügen wiederzugewinnen, überschüttet man den den Platinüberzug tragenden Gegenstand mit HCl und berührt dann mit einem Zinkstabe, wobei die Metallschicht blitzschnell abblättert, und filtriert. R. BÖTTGER (*J. B. Physik. Ver.* 1867/68; *Dingl.* 192, (1869) 476).

IV[a, 3]. Bildung durch Reduktion von Platinverbindungen. — [Zahlreiche auf diesen Abschnitt bezügliche Angaben finden sich auch in der Literatur über die Best. von K als K_2PtCl_6, die bei „Verwendung" verzeichnet ist.]

A. *Trockner Weg.* a) *Selbsttätig, durch mechanische Mittel und durch Erhitzung.* — 1. Ueber eine merkwürdige Reduktion von Platinsalz bei langer Aufbewahrung in Papier s. J. R. JOSS (*J. prakt. Chem.* 4, (1835) 374). — 2. Unter einem Druck von mehr als 70000 Atm. wird K_2PtCl_6 an den am stärksten gedrückten Stellen durch die ganze M. hindurch schwarz, $(NH_4)_2PtCl_6$ wenig, aber doch deutlich dunkel gefärbt. M. CAREY LEA (*Z. anorg. Chem.* 5, (1894) 332). — 3. Schreibt man auf einem mit $PtCl_4$ bzw. $(NH_4)_2PtCl_6$ getränkten und dann getrockneten auf einer Glasplatte liegenden Papier mit einem Glasstab unter möglichst starkem Druck so tritt Reduktion ein, die nach dem Abspülen mit W. an den

betreffenden Stellen deutlich durch gelbe Färbung bzw. langsames Dunkelwerden (nach einigen Wochen fast ganz schwarz) hervortritt. CAREY LEA (*Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 7; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 46, (1893) 241, 413; *Phil. Mag.* [5] 37, (1894) 31, 470). — 4. Pt bildet sich beim Erhitzen von Pt_2S_3 [Näheres bei diesem] unter Luftabschluß und an der Luft. R. SCHNEIDER (*Pogg.* 149, (1873) 383). — 5. Die Plato- und Plati-Salze hinterlassen beim Glühen Metall. [Aeltere Angabe.] — Ueber die Reduktion im Knallgasgebläse s. E. D. CLARKE (*Ann. Phil.* 17, (1821) 424).

b) *Durch Gase.* — 1. Aus $Na_2O,3PtO_2$ und verd. HNO_3 dargestelltes $Pt(OH)_4$ wird bei gewöhnlicher Temp. durch H in heftiger Rk. in Platinmohr übergeführt. Ebenso wird bei über 100° getrocknetes PtO_2 durch H reduziert. W. MÜLLER (*Pogg.* 136, (1869) 63). — 2. Auf $PtCl_4$ wirkt H bei 85° mäßig, bei 165° sehr lebhaft ein, unter B. von Platinschwamm, der H und O bei gewöhnlicher Temp. vereinigt. Auch PtS_2 wird bei gewöhnlicher Temp. durch H reduziert. Doch ist die Einw. selbst bei vorgelegter KOH nur sehr schwierig zu beobachten. MÜLLER. — 3. Ueber Reduktion von K_2PtCl_6 im Leuchtgasstrom [wesentlich apparativ] s. M. KLING u. O. ENGELS (*Z. anal. Chem.* 45, (1906) 317).

c) *Sonstiges.* — 1. Platinsalze geben beim Erhitzen mit CaC_2 auf höhere Tempp. Legierungen von Pt mit Ca, die leicht durch W. zers. werden. N. [im Original steht infolge eines Druckfehlers M.] TARUGI (*Gazz. chim. ital.* 29, (1899) I, 512). — 2. Man reduziert K_2PtCl_6 durch Verreiben mit einem kleinen Ueberschuß von Hg bei niederer Temp. in einem Porzellantiegel, entsprechend: $K_2PtCl_6 + 4$ bzw. $2Hg = 2KCl + Pt + 4HgCl$ bzw. $2HgCl_2$. E. SONSTADT (*J. Chem. Soc.* 67, (1895) 984; *Z. anal. Chem.* 36, (1897) 501). Aehnlich (doch nach Lösen des K_2PtCl_6 in wenig W.) verfährt FR. BOHN (*Z. anal. Chem.* 38, (1899) 349).

B. *Nasser Weg.* a) *Durch Wasserstoff.* — Pt wird bei gewöhnlicher Temp. aus seinen Lsgg. durch H quantitativ als Metall niedergeschlagen, W. J. RUSSELL (*Chem. N.* 28, 277; *J. Chem. Soc.* 27, (1874) 11); sowohl in der Kälte als auch bei 100° langsam, aber vollständig. F. C. PHILLIPS (*Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 230). Man schüttelt 1 Vol. säurefreie Platinlösung, die in 250 bis 300 ccm 1 g Pt enthält, anhaltend mit 3 Vol. H, wäscht das nach etwa 2 Stunden ausgeschiedene schwarze Pulver, trocknet und glüht gelinde. BRUNNER bei MUSPRATT (*Handb. techn. Chem.*, 4. Aufl. *Braunschweig* 1900, VII, 288). $PtCl_4$ wird durch naszierenden H, auch bei Ggw. von As-Verbb., reduziert. D. VITALI (*Boll. Chim. Farm.* 46, 89; *C.-B.* 1907 I, 1095). Platinsalze sind durch reinen H nicht reduzierbar, wohl aber in 10%ig. Lsg. völlig, wenn man zum H etwas (Spuren) $KAsO_2$ gibt. H. PELLET (*Compt. rend.* 77, (1873) 112; *Bull. soc. chim.* [2] 20, (1873) 258). S. über die Reduktion von Platinsalzen durch H auch A. MERGET (*Compt. rend.* 76, (1873) 1470; 77, (1873) 38).

b) *Durch Metalle und andere Elemente.* — 1. Die meisten Metalle fällen aus der Lsg. das Pt als Metall. Die Reduktion erfolgt aus der salzsauren Lsg. viel langsamer als die des Au. Am schnellsten reduzieren Zn, Cd, Fe, Co und Cu. Das Pt überzieht die Metalle als schwarzes Pulver, das sich allmählich zu Blättchen vereinigt. Ein Teil des Pt legt sich, besonders bei der Fällung durch Fe oder Cu, metallisch an die benachbarte Glaswandung. Ni, Hg und Bi reduzieren langsamer, und zwar scheidet letzteres metallglänzendes Pt ab. Sn reduziert schnell. Sein sich lösender Teil gibt mit dem unzers. Platinsalz eine gelöst bleibende braunrote Verb. Pb reduziert das Pt anfangs ziemlich schnell in metallglänzendem Zustande, bis der Ueberzug von $PbCl_2$ die Wkg. hemmt. Aehnlich, aber viel langsamer, wirkt Ag. Sb läuft in den ersten Tagen grau an, reduziert aber allmählich das Pt quantitativ. As überzieht sich ziemlich bald mit einem schwarzen Pulver und färbt die Lsg. dunkler, bewirkt aber selbst in Monaten keine vollständige Reduktion.

Te fällt das Pt sehr langsam als schwarzes Pulver. Pd fällt sehr unbedeutend, Se reduziert nichts. Fischer (*Pogg.* **9**, (1827) 256; **10**, (1827) 607; **12**, (1828) 503). Vgl. a. Fischer (*Verhältn. d. chem. Verwandtschaft zur galvanischen Elektrizität*, **1830**), der noch die Reduktion durch Mn und U erwähnt, während nach ihm Pd und Ti nicht reduzieren. — 2. Aus angesäuerter Lsg. von $PtCl_4$ durch *Magnesium* unter lebhafter Entw. von Wasserstoff. Rouissin (*J. Pharm. Chim.* [4] **3**, 413; *Bull. soc. chim.* [2] **6**, 93; *J. B.* **1866**, 170). Dabei bildet sich nach 20- bis 25stündigem Stehen ein schwarzer Nd., ein Gemenge von fein verteiltem Metall und PtO_2, der nach einigen Stunden der Berührung mit W. ein braunes Platinhydroxyd liefert. S. Kern (*Chem. N.* **33**, (1876) 112). Man erhält Pt als Schwarz, Comaille (*Compt. rend.* **63**, (1866) 556), unter stürmischer H-Entw. durch pulverförmiges Mg schon bei gewöhnlicher Temp. R. Böttger (*J. prakt. Chem.* [2] **2**, 137: *J. B. Physik. Ver.* **1870**, *Mai*; *Dingl.* **197**, 289; *C.-B.* **1870**, 546, 560). Mg-Band liefert metallisches Pt, $Mg(OH)_2$ und Wasserstoff. D. Tommasi (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 887). Pt wird durch Mg zu Metall reduziert. K. Seubert u. A. Schmidt (*Ann.* **267**, (1892) 240; *Ber.* **25**, (1892) *Ref.* 307); Schmidt (*Ueb. d. Einw. von Mg auf Chloride, Dissert.*, *Tübingen* **1891**; *C.-B.* **1892** I, 923); völlig, wenn auch nicht unmittelbar. D. Vitali (*L'Orosi* **18**, (1895) 289; *C.-B.* **1896** I, 14). Mg fällt das Pt aus $PtCl_4$-Lsg. unter Entw. von H. Die Rk. läßt sich zur Best. des Pt verwenden. Fr. Faktor (*Pharm. Post* **38**, 153, 175; *C.-B.* **1905** I, 1305). Die Best. des Pt mit Mg wird auch empfohlen von Nordenskjöld (*Oester. Z. Berg-Hüttenw.* **53**, 473; *C.-B.* **1905** II, 1124). Ueber die Reduktion von Platinsalz-Lsgg. durch Mg s. a. N. Tarugi (*Gazz. chim. ital.* **26**, (1896) I, 425). — 3. Ueber die Reduktion von Pt-Lsgg. mit *Aluminium* s. H. W. Wiley (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, 320; *C.-B.* **1897** I, 1071); C. Formenti u. M. Levi (*Boll. Chim. Farm.* **40**, 689; *C.-B.* **1901** II, 1298). — 4. In fein verteiltem Zustande fällen *Molybdän* und *Wolfram* aus $PtCl_4$-Lsg. das Metall teilweise. E. F. Smith (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 363). — 5. Aus $PtCl_4$-Lsg. durch *Uran*. Zimmermann (*Ber.* **15**, (1882) 847; *Ann.* **216**, (1883) 17). — 6. *Zink* fällt Pt aus seinen verd. Lsgg. als schwarzen, stark zinkhaltigen Nd. aus. F. Mylius u. O. Fromm (*Ber.* **27**, (1894) 634). K_2PtCl_6 wird durch Zinkstaub schon in der Kälte fast augenblicklich zu Metall reduziert. J. Diamant (*Chem. Ztg.* **22**, 99; *C.-B.* **1898** I, 635). — 7. *Cadmium* fällt Pt in lockrer Form mit starkem Cd-Gehalt. Mylius u. Fromm (*a. a. O.*, 637). — 8. Durch pulverförmiges metallisches *Kobalt* (nach dessen Behandlung mit sehr verd. HCl) als graues grobes schwach metallglänzendes Pulver (nicht als Schwarz). J. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 447). — 9. *Quecksilber* fällt. Die Rk. ist sehr empfindlich. [Vgl. a. unter Nachweis, Abschnitt c).] E. Sonstadt (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 985). Wss. $PtCl_4$ nimmt aus der Luft Hg-Dämpfe auf und bedeckt sich mit einer Haut von Platin. C. Barford (*J. prakt. Chem.* [2] **38**, (1888) 465, Fußnote). — 10. *Phosphor* schlägt Pt aus wss. Lsg. nieder, [Aeltere Angabe]; bei gewöhnlicher Temp. nicht. R. Böttger (*J. B. Physik. Ver.* **1872/73**, 14; *C.-B.* **1874**, 322). — 11. Eine verd. wss. Lsg. von $PtCl_4$ wird, wenn sie über *Tierkohle* filtriert wird, zersetzt. Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* **130**, 1551; *C.-B.* **1900** II, 91). Ueber die reduzierende Wrkg. von Knochenkohle auf $PtCl_4$ und Platindoppelsalze s. a. W. Heintz (*Ann.* **187**, (1877) 227).

c) *Durch anorganische Verbindungen.* — 1. K_2PtCl_6-Lsg. wird durch *Hydrazinhydrat* quantitativ zu Pt reduziert. Gef. 40.09, 40.04 % Pt (ber. 40.12). A. Gutbier u. G. Hofmeier (*J. prakt. Chem.* [2] **71**, (1905) 360). Mit NaOH versetzte $PtCl_4$-Lsg. wird durch Hydrazinsulfat völlig zu Metall reduziert. [Ueber die B. von Amalgamen bzw. die Veränderung der Eigenschaften des gefällten Pt bei Ggw. von $HgCl_2$ vgl. unter Pt und Hg.] N. Tarugi (*Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) II, 173). Das Pt wird in saurer Lsg. durch Hydrazinsalze nicht gefällt. P. Jannasch u. O. von Mayr (*Ber.* **38**, (1905) 2130). — 2. Ueber die redu-

zierende Wrkg. von H bei Ggw. von *Hydroxylamin* auf $PtCl_4$ s. V. MEYER u. J. LOCHER (*Ber.* 8, (1875) 219); W. C. LOSSEN (*Ber.* 8, (1875) 357). — 3. *Oxyde*: Platinsalze werden durch Na_2O_2 erst nach Zusatz eines Ag-Salzes reduziert. TH. POLECK (*Ber.* **27**, 1051; *C.-B.* **1894** I, 1047). Ag_2O scheidet Pt aus $PtCl_4$-Lsg. vollständig ab. D. VITALI (*L'Orosi* **13**, (1890) 335; *C.-B.* **1891** I, 15). — 4. Die meisten oder vielleicht alle Platinmetalle sind in sauren Lsgg. durch *Sulfide* zu Metall reduzierbar. Aus Lsgg. von $PtCl_4$ scheiden Bleiglanz und Kupferkies sehr langsam, Eisenkies noch langsamer Pt ab. W. SKEY (*Trans. New Zealand Inst.* 3, (1870) 225; *Chem. News* 23, (1871) 232). — 5. *Ferrosulfat* reduziert Platinsalz-Lsgg. bei anhaltendem Kochen vollständig. CLAUS. Versetzt man $PtCl_4$ mit $FeSO_4$ und NaOH, dann mit HCl, so scheidet sich Platinmohr ab. W. HEMPEL (*Ann.* **107**, (1858) 97; *J. prakt. Chem.* 75, (1858) 444; *Dingl.* **149**, (1858) 444). $FeSO_4$ allein reduziert Lsgg. von $PtCl_4$ erst bei sehr langem Kochen; $Pt(SO_4)_2$ oder $Pt(NO_3)_4$ bei gewöhnlicher Temp. nach langem Stehen bisweilen, jedoch nicht immer, dann aber vollständig. SKEY. $FeSO_4$ fällt Pt aus seinen Lsgg. bei Ggw. von Essigsäure. L. KESSLER (*J. Pharm. Chim.* [3] **11**, 86; *Pharm. C.-B.* **1847**, 413). Platinsalze werden (im Gegensatz zu Au- und Ag-Salzen) durch Ferropyrophosphat-Lsgg. in der Kälte nicht reduziert. P. PASCAL (*Compt. rend.* **146**, 862; *C.-B.* **1908** I, 2082). — 6. *Jodwasserstoff* färbt die Lsgg. von $Pt^{''''}$-Verbb. rotbraun und schlägt nach 2 Tagen metallisches Pt nieder. SILLIMAN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) 6, (1823) 376). *Kaliumjodid* färbt sie tief braunrot, gibt einen braunen Nd. von PtJ_4 mit K_2PtCl_6 und erzeugt beim Erhitzen einen metallischen Ueberzug auf den Wandungen. Bei großem Ueberschuß von KJ entsteht nur eine dunkelbraune Lsg. von K_2PtJ_4, die sich auch beim Kochen nicht verändert. H. ROSE. Ueber die Grenzen der Rk. s. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* 8, (1832) 585). — 7. Aus $PtCl_4$-Lsg. wird durch *Natriumtellurid* das Pt ausgefällt, während Te als $TeCl_4$ in Lsg. geht, nach $2Na_2Te + 3PtCl_4 = 4NaCl + 2TeCl_4 + 3Pt$. CH. AUSTIN TIBBALS JR. (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, (1909) 911).

d) *Durch organische Stoffe.* — 1. Na_2PtCl_6 kann durch mehr als 80%ig. *Alkohol* teilweise reduziert werden. H. FRESENIUS u. P. H. M. P. BRINTON (*Z. anal. Chem.* **50**, 21; *C.-B.* **1911** I, 1156). A. reduziert H_2PtCl_6 in der Wärme nach Zusatz von KOH oder Na_2CO_3. [Aeltere Angabe.] Beim Versetzen von $(NH_4)_2PtCl_6$ mit zur Zers. nicht genügendem NaOH, Zugabe von A., fortgesetztem Kochen und weiterem Zufügen von NaOH ließ sich eine völlige Reduktion des Pt nicht herbeiführen, bis nach Waschen und Sammeln des zurückbleibenden mißfarbigen gelbbraunen Pulvers dieses beim Erhitzen erglühte und entflammte, wie ein bengalischer Flammensatz unter B. dicker weißer Dämpfe und eines stechenden Geruchs nach Acroleïn abbrannte und das Pt in Form von sehr schönem in Königswasser sll. Schwamm hinterließ. G. VULPIUS (*Arch. Pharm.* [3] 5, (1874) 417). — 2. $PtCl_4$ ist durch alkal. *Glyzerin*-Lsg. reduzierbar. FR. BULLNHEIMER (*Forsch.-Ber. Lebensm.* 4, 12; *C.-B.* **1897** I, 523). — 3. Ueber die Reduktion durch *Aether* s. K. W. G. KASTNER (*Kastn. Arch.* 18, (1829) 388). — 4. Pt wird durch *Formaldehyd* aus seinen Lsgg. bei gewöhnlicher Temp. als schwarzer kristallinischer Nd. sehr langsam (in 19 Tagen) gefällt, beim Erwärmen auf dem Wasserbad schneller (in 32 bis 48 Stunden). Aus konz. Lsgg. fällt das Pt als eine schwammige mit kleinen Bläschen bedeckte M. Enthält die Lsg. weniger als 0.005 g metallisches Pt, so ist die Ausscheidung äußerst langsam (in 3 Monaten noch keine Fällung zu beobachten). N. AWERKIJEFF (*J. russ. phys. Ges.* **34**, (1902) 828; *Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 333). Pt-Lsgg. werden durch Formaldehyd bei Ggw. von Eiweiß reduziert. S. ROTHENFUSSER (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **16**, (1908) 589; *C.-B.* **1909** I, 466). K_2PtCl_6-Lsg. wird durch Formalin in durch NaOH alkal. gemachter Lsg. in der Hitze reduziert. Sehr voluminöse, beim Ansäuern sich besser sammelnde, doch an den Wänden adhärierende Fällung. F. JEAN u. TRILLAT (*Bull. soc. chim.* [3] 7, (1892) 228). Die braungelben Lsgg. von Formamid oder Formaldehyd und $PtCl_4$ werden im Lichte grün, welche Farbe bis zur

Abscheidung des Pt bestehen bleibt. A. BACH (*Genfer Chem. Gesellsch., 2. Juli* **1896**) bei R. E. LIESEGANG (*Phot. Arch.* **37**, (1896) 291; *C.-B.* **1897** I, 141). — 5. *Natriumformiat* reduziert H_2PtCl_6 in der Wärme, [ältere Angabe]; in der Kälte nicht; doch wird durch langes Erhitzen, besonders bei Zusatz von Na_2CO_3, das Pt quantitativ, zum Teil als Spiegel, reduziert. H. ROSE. Während freie Ameisensäure, auch bei anhaltendem Sieden, die Lsg. nicht zers. — sie reduziert beim Kochen $PtCl_4$ zu Metall, BERZELIUS (*Pogg.* **36**, (1835) 8) —, wird das Metall durch Natriumformiat in Pulverform gefällt. DÖBEREINER (*Schw.* **66**, (1832) 298; *Pogg.* **28**, (1833) 180); FR. GÖBEL (*Schw.* **67**, (1833) 75). Natriumformiat reduziert beim Sieden leicht. CLAUS. Durch Versetzen einer salzsauren Lsg. von K_2PtCl_6 mit sd. wss. Natriumformiat-Lsg. wird Pt als schwarzes Pulver abgeschieden. B. CORENWINDER u. G. CONTAMINE (*Compt. rend.* **89**, (1879) 907; *C.-B.* **1880**, 41). $PtCl_4$-Lsg. wird selbst bei 100° durch eine hinreichende Menge Natriumformiat nicht reduziert (im Gegensatz zum Verhalten von $PdCl_4$ [siehe dieses]). R. BÖTTGER (*J. B. Physik. Ver.* **1872/73**, 11; *C.-B.* **1874**, 371). Ueber die Reduktion von K_2PtCl_6 mit Natriumformiat s. a. B. SJOLLEMA (*Chem. Ztg.* **21**, (1897) 739). — 6. Pt erhält man aus PtO_2, das aus $PtCl_4$ mit *Essigsäure* gefällt ist, beim Kochen bei Ggw. der Säure. L. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 436). Alkaliacetat wirkt nicht reduzierend. BRANDES (*Ann.* **9**, (1834) 302). — 7. K_2PtCl_6 wird durch *Oxalsäure* reduziert. E. DREYFUSS (*Bull. soc. chim.* [3] **38**, 162; *C.-B.* **1882**, 826); nicht durch Alkalioxalat, -citronat oder -benzoat. BRANDES. Ueber die Reduktion von $PtCl_4$ durch Kaliumferrooxalat s. J. M. EDER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **81**, (1880) 196; *Ber.* **13**, (1880) 500). — 8. *Tartrate:* Alkalitartrat und -racemat reduzieren H_2PtCl_6 in der Wärme. [Aeltere Angabe]. Aus $PtCl_4$-Lsg. fällt Calcium-, Kalium- oder Ammoniumtartrat Pt beim Erhitzen, die Na-Verb. schon bei gewöhnlicher Temp., Weinsäure oder Kaliumbitartrat selbst nicht in der Hitze. R. PHILLIPS (*Phil. Mag.* [3] **2**, (1833) 94; *Ann.* **8**, (1833) 189; *Pogg.* **31**, (1834) 288). — 9. *Benzol, amerikanisches Steinöl, persische Naphtha* und andre ähnliche Fll. reduzieren $PtCl_4$ zu Metall. G. GORE (*Birmingham Phil. Soc. 13. Dezember* **1883**; *Chem. N.* **38**, (1883) 295). — 10. Beim Behandeln einer Lsg. von 0.5 g K_2PtCl_4 in 10 ccm W. mit einem *tertiären Amin* (Trimethylamin oder Triäthylamin) auf dem Wasserbade fällt nach einigen Minuten Pt fast quantitativ als schwarzer unl. Nd. aus. Beim Triäthylamin wird dabei deutlicher Aldehydgeruch wahrgenommen. Bei gewöhnlicher Temp. geht dieselbe Rk., nur langsamer, vor sich. L. TSCHUGAEFF (*Ber.* **40**, (1907) 177). — 11. $PtCl_4$-Lsg. wird in der Siedehitze von *Amethylcamphophenolschwefelsäure* reduziert. P. CAZENEUVE (*Compt. rend.* **111**, (1890) 743; *C.-B.* **1891** I, 222). — 12. *Zucker* reduziert die Lsg. von H_2PtCl_6 in der Wärme nach Zugabe von KOH oder Na_2CO_3. [Aeltere Angabe.] Die klare Lsg. von Pt-Salzen in Invertzucker-Lsg. wird beim Erhitzen zu Metall reduziert. D. J. STERN u. J. FRÄNKEL (*Z. angew. Chem.* **1893**, 579; *C.-B.* **1893** II, 917).

IV b. Mechanische Verarbeitung. — Das beim Glühen des $(NH_4)_2PtCl_6$ und ähnlicher Verbb. zurückbleibende Pt erscheint als mattgraue weiche schwammige M. Um diesen Platinschwamm in zusammenhängendes Pt zu verwandeln, muß er entweder geschm. oder zusammengeschweißt werden.

A. *Schweißen.* — 1. Das anzuwendende $(NH_4)_2PtCl_6$ muß möglichst frei von Ir sein, WOLLASTON (*Phil. Trans.* **119**, (1829) 1; *Schw.* 57, (1829) 67; *Pogg.* **16**, (1829) 158), da ein Ir enthaltendes stets ein sprödes, unter dem Hammer oder der Walze leicht reißendes Metall liefert. M. PETTENKOFER (*Dingl.* **111**, (1849) 371). Man wäscht es mit k. W., preßt stark aus und erhitzt im Graphittiegel nicht stärker als zur Verjagung des NH_4Cl und Cl erforderlich ist, damit der Platinschwamm in möglichst lockerem Zustande zurückbleibt. WOLLASTON. Das Erhitzen erfolgt am besten in einer Retorte mit weitem Tubulus. PETTENKOFER. Man reibt das $(NH_4)_2PtCl_6$ zwischen den Händen sehr sanft zu Pulver,

beutelt durch Leinwand, zerreibt die darin bleibenden gröberen Teile in einer hölzernen Schale mit hölzernem Pistill (und nicht mit einem härteren Körper, durch den das Pt Metallglanz erhalten und dann nicht mehr so gut zusammenschweißen würde), reibt zuletzt mit W. und trennt durch Schlämmen die feineren Teile von den gröberen. Wollaston. Die im Siebe zurückbleibenden Teile werden nochmals zerrieben und dann wieder abgesiebt. Die zuletzt übrig gebliebenen Plättchen aber werden für weiteres Lösen mit Königswasser bei Seite gestellt, da sie es besonders sind, die im Falle des Mitverarbeitens die Fehler in der Struktur des Pt veranlassen. Pettenkofer. Endlich wird sämtliches feinere Pulver mit W. zu einem gleichförmigen Brei gemengt und in einem Messingzylinder gepreßt. Dieser ist 17 cm hoch und hat oben 28 mm und unten 31 mm Durchmesser. Sein unteres weiteres Ende ist durch einen Stahlstöpsel, der 6 mm hineingeht und mit Fließpapier umwickelt ist, wodurch das Ablaufen des W. begünstigt wird, genau verschlossen. Man streicht das Innere des Zylinders mit Speck aus, stellt den Zylinder in ein mit W. gefülltes Gefäß, füllt ihn selbst mit W. und hierauf völlig mit dem Platinbrei. So entstehen keine Höhlungen und Ungleichheiten. Man legt auf den Platinbrei zuerst eine Scheibe Fließpapier, dann eine Scheibe Wollenzeug, preßt mittels einer hölzernen Keule mit der Hand einen Teil des W. aus, legt noch eine Kupferscheibe auf, die es möglich macht, den Zylinder in horizontaler Lage in eine sehr kräftige Hebelpresse zu bringen, in der ein Stempel auf die Kupferscheibe drückt, und nimmt nach dem Pressen den Stahlstöpsel, der das untere Ende des Zylinders schließt, und hierauf den fest gewordenen Platinkuchen selbst aus dem Zylinder. Wollaston. Man preßt in gußeisernen hohlen Formen (besser viereckigen als hohen zylindrischen) mit einer kräftigen hydraulischen Presse oder besser, besonders gegen das Ende, unter einer kräftigen Wurfmaschine. Pettenkofer. Durch Rotglühen verjagt man das übrige W. nebst dem Fett und erteilt dem Kuchen größere Festigkeit. Hierauf setzt man ihn in einem sehr stark ziehenden, mit Koks gespeisten Windofen 20 Minuten lang einer heftigen Hitze aus, die in den letzten 5 Minuten vermindert wird. Hierbei liegt der Kuchen auf einer mit reinem Quarzsand bestreuten streng flüssigen Thonplatte, die sich 62 mm hoch über dem Rost befindet, und auf die ein zylindrischer Topf so gestülpt ist, daß er das Pt nirgends berührt. Man nimmt den Kuchen noch glühend aus dem Ofen, legt ihn auf die eine Basis und schlägt sogleich mit einem schweren Hammer wiederholt auf die andere. Biegt er sich hierbei, so darf man ihn nicht von der Seite hämmern, wodurch er zerbrechen würde, sondern muß ihn durch entsprechende Schläge auf die Enden wieder gerade machen. Nachdem so der Kuchen hinreichend verdichtet ist, läßt er sich, wie jedes andere duktile Metall, durch Erhitzen und Hämmern in jede beliebige Form bringen. Hat sich das Pt im Feuer mit eisenhaltigen Schuppen überzogen, so überstreicht man es mit einem feuchten Gemenge von gleichen Vol. Borax und Weinstein, glüht es im Windofen auf einer Platinmulde, die mit einem irdenen Topfe überstülpt ist, und taucht es noch heiß in verd. H_2SO_4, die in wenigen Stunden den Fluß auflöst. D. des Kuchens (mit seinen Zwischenräumen) nach dem Pressen ungefähr 10.0, nach dem heftigeren Glühen 17.0 bis 17.7, nach dem Schmieden 21.25, nach dem Ausziehen zu dickem Draht 21.4, zu höchst feinem 21.5. Wollaston. Eine der Methode von Wollaston im wesentlichen gleichende beschreibt M. J. Eichfeld (*J. d'Odessa* **1827**, 63; *Dingl.* 28, (1828) 447; *J. Franklin Inst.* [2] 2, (1828) 249; *Berz. J. B.* 9, (1830) 106). — 2. Nach dem russischen Verf. zerreibt man den Platinschwamm trocken im Messingmörser mit einem Pistill aus Messing, siebt das Pulver durch ein feines Sieb, füllt es trocken in einen gußeisernen Zylinder, preßt es mit einem Stahlstempel unter einer kräftigen Schraubenpresse stark zusammen, drückt den Zylinder aus der Form, glüht ihn $1^1/_2$ Tage lang im Porzellanofen, wobei die Höhe um $^1/_8$ und der Durchmesser um $^3/_{16}$ abnimmt, und erhält so völlig schmiedbares Platin. Sobolewski (*Pogg.* **33**, (1834) 99; *Ann.* **13**, (1835) 42). Vgl W. Marshall (*Phil. Mag.* [2] **11**, (1832) 321; *Ann.* **4**, (1832) 210; *Schw.* **65**, (1832) 259; *Dingl.* **45**, (1832) 205; *Berz. J. B.* **13**, (1834) 106). — 3 Man fällt die Lsg. von 100 T. Pt in Königswasser durch die Lsg. von 25 T. KCl und 36 T. NH_4Cl, trägt den gut getrockneten Nd. in kleinen Mengen, in dem Maße wie er reduziert wird, in einen glühenden Platintiegel ein, glüht, nachdem alles hineingebracht ist, 20 Minuten lang stärker, wäscht die schwammige M. erst mit salzsäurehaltigem W. (um etwa vorhandenes Fe_2O_3 zu entfernen), dann mit sd. reinem, bis das KCl völlig entfernt ist, erhitzt das aus feinen weichen, leicht zusammenschweißenden Blättchen bestehende Pt bis zum Rotglühen, bringt es noch glühend in einen erhitzten polierten gußeisernen Zylinder, der unten auf einem als Unterlage dienenden Holzblock befestigt ist, setzt einen gut passenden polierten Zylinder darauf, erteilt diesem zunächst schwache, hierauf durch eine Ramme heftige Schläge, nimmt den Kuchen heraus, glüht ihn wieder, und preßt ihn wieder im Zylinder. Jacquelain (*Ann. Chim. Phys.* **74**, (1840) 213; *J. prakt. Chem.* 22, (1841) 22). — 4. Auch Platinfeile von alten Platingeräten läßt sich, nachdem sie zuvor durch Kochen mit HCl gereinigt, mit etwas Platinschwamm gemischt und stark gepreßt ist, zusammenschweißen. Bréant bei Wurtz (*Dictionn.* II, 1036). — Stahlpresse für Pt s. bei H. Abich (*Pogg.* **23**, (1831) 309; *Ann. Min.* [3] 6, (1834) 244). — Ueber die Schweißung im Kleinen (geeignet zu Vorlesungszwecken) s. Liebig (*Ann. Chim.*

Phys. **62**, (1836) 443; *J. Chim. méd.* [2] 2, (1836) 581; *Ann. Min.* [3] **11**, (1837) 276); J. PELOUZE (*Compt. rend.* **3**, (1836) 421; *J. Franklin Inst.* [2] **20**, (1837) 53; *Dingl.* **63**, (1837) 281). — Unters. der Schweißbarkeit des Pt bei W. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* **49**, (1880) 323; *Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 187). — Ueber die Schweißbarkeit des Pt und deren Nutzen in der physikalischen Technik s. C. A. GRÜEL (*Dingl.* **170**, (1863) 284). — Schmieden eines Platinbarrens: ANONYMUS (*Am. Chemist* **5**, (1875) 394). — Prägung von Platin. A. JOUGLET (*Monit. scient., Dezember* **1872**; *Chem. N.* **26**, (1872) 288).

B. *Schmelzen.* — Man erhitzt fein verteiltes Pt in einem Schmelzraum aus gebranntem Kalk, der aus zwei übereinander gelegten rechtwinkligen, mit Eisenblech umgebenen Kalkplatten besteht, von denen die obere schwächer, die untere stärker ausgehöhlt ist. Die obere Platte hat eine (oder bei größeren Oefen mehrere) Durchbohrungen, in die das Lötrohr von oben eingeführt wird. Die untere trägt eine Furche, teils um den Verbrennungsprodukten Ausgang zu verschaffen, teils um das geschm. Metall ausgießen zu können. Das eigens konstruierte [s. das Original] Lötrohr wird mit Leuchtgas und unter einem Quecksilberdruck von 4 bis 10 cm stehendem O gespeist. Der Kalkofen ist auf einem drehbaren Gestell angebracht und für größere Platinmengen aus mehreren Kalkstücken gebildet, die durch Eisenblech zusammengehalten werden. Man gießt in Formen von Gaskohle, von Kalk oder Fe, die mit Graphit eingerieben oder mit 1 mm dicken Platinplatten bedeckt sind. Das Schmelzen ist zugleich ein Feinen, indem verschiedene Verunreinigungen, wie Fe, Cu, Si u. ä., verschlackt, andere, wie Os, verflüchtigt werden. Zum Schmelzen von 1 kg Pt sind je nach der Reinheit des Metalls 60 bis 100 l O erforderlich. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. H. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **56**, (1859) 385; **61**, (1861) 5; *Compt. rend.* **54**, (1862) 1139; *J. prakt. Chem.* **87**, (1862) 293; *J. B.* **1859**, 254; **1861**, 890; **1862**, 642). Das in Kalk geschm. Pt ist von vollkommener Schmiedbarkeit und Weichheit. In Kohle gibt es kein schmiedbares Metall, sondern eine Legierung von C, Si und Platin. DEVILLE (*Ann. Chim. Phys* [3] **46**, (1856) 199). Weitere Angaben über ihr Schmelzverfahren s. bei DEVILLE u. DEBRAY (*Compt. rend* **35**, (1852) 796; *Dingl.* **127**, (1853) 114; *Compt. rend.* **50**, (1860) 1038; *J. prakt. Chem.* **80**, (1860) 500; *Chem. N.* **2**, (1860) 24; *Dingl.* **157**, (1860) 64; *Am. J. sci. (Sill.)* [2] **30**, (1860) 158; *Répert. Chim. appl.* **4**, (1862) 294); DEVILLE (*Compt. rend.* **70**, (1870) 256, 287; *Chem. N.* **21**, (1870) 94). Ferner s. H. VIOLETTE (*Compt. rend.* **75**, (1872) 1027; *Ann. Chim. Phys.* [4] **28**, (1873) 469; *Ber.* **5**, (1872) 938; *J. B.* **1872**, 276; **1873**, 291) und die Entgegnung von J. B. DUMAS (*Compt. rend.* **75**, 1028; *J. B.* **1872**, 277); E. MATTHEY (*Phil. Trans.* [A] **183**, (1892) 629; *Proc. Roy. Soc.* **47**, (1890) 180; **51**, (1892) 447; *Bull. soc. chim.* [3] **4**, (1890) 824; *Z. anorg. Chem.* **2**, (1892) 474). Ueber den amerikanischen Prozeß der Verarbeitung des Pt s. F. H. S. (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **33**, (1862) 124). — Ueber die Schmelzbarkeit des Pt seien hier noch die folgenden Angaben kurz erwähnt [nähere Daten über den Schmp. s. bei den physikalischen Eigenschaften des Metalls]: mittels Holzkohlen, J. J. PRECHTL (*Gilb.* **58**, (1818) 111; *Ann. Phil.* **13**, (1819) 229); im Fokus der Düse eines mit Holzkohlen geheizten Hochofens, C. AUBEL (*Dingl.* **165**, (1862) 278; **168**, (1863) 28) [wogegen W. HERAEUS (*Dingl.* **167**, (1863) 132)]; ANONYMUS (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* **12**, (1863); *Berg- u. -hüttenm.-Ztg* 22, (1863) 195). Unschmelzbar im Porzellanfeuer. W. NASSE (*Schw.* **46**. (1826) 80). Schmelzbarkeit in der Lötrohrflamme, W. SKEY (*Trans. New Zealand Inst.* 2, (1869) 155; *Chem. N.* **22**, (1870) 268; *Dingl.* **199**, (1871) 426); im CO-Gebläse, F. REICH (*J. prakt. Chem.* **33**, (1844) 478); E. J. CHAPMAN (*Chem. N.* **23**, 33; *J. B.* **1871**, 346); im Knallgasgebläse, E. D. CLARK (*Quart. J. Sc.* 2, (1817) 104; *Ann. Phil.* **9**, (1817) 89, 194; *Ann. Chim. Phys.* **3**, (1816) 39; *Gilb.* **55**, (1817) 8; **62**, (1819) 339; *Schw.* **18**, (1816) 239; **21**, (1817) 385); W. MAUGHAM (*Soc. of Arts* 12, (1835) *Mai*; *Dingl* **61**, (1836) 75); R. HARE (*Am. J. sci. (Sill.)* **33**, (1838) 195; **35**, (1839) 328; [2] **4**, (1847) 37; *J. Franklin Inst.* [3] **13**, (1847) 196; **14**, (1847) 128; *Proc. Am. Phil. Soc.* **2**, (1842) 196; *J. prakt. Chem.* **16**, (1839) 512; **19**, (1840) 180; *Pogg.* **46**, (1839) 512; *Dingl.* **108**, (1848) 270); E. F. DÜRRE (*Dingl.* **220**, (1876) 324); mittels Elektrizität, C. (*Phil. Mag.* [3] **18**, (1841) 442); C. W. SIEMENS u. A. K. HUNTINGTON (*Rep. Brit. Assoc.* **1882**, 496; *Chem. N.* **46**, 163; *J. B.* **1882**, 1354). — Einen Tiegelschmelzofen mit Luftvorwärmung zum Schmelzen von Pt-Au-Legierungen beschrieb H. ROESSLER (*Dingl.* **257**, (1885) 153). Ein Patent zum Schmelzen von Pt erhielt NEWTON (*Dingl.* **143**, (1858) 415). — Ziehen zu feinen Drähten: W. H. WOLLASTON (*Phil. Trans.* **103**, (1813) 114; *Gilb.* **52**, (1816) 284); A. C. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* **22**, (1823) 123; *Schw.* **39**, (1823) 374); A. GALFFE (*Compt. rend.* **85**, (1877) 625; *Chem. N.* **36**, (1877) 182; *J. B.* **1878**, 1114); H. F. READ (*Min. a. scient. Press*; *Polyt. Notizbl.* **40**, 223; *C.-B.* **1885**, 832). — Pt ist durch Erhitzen mit Ammoniummagnesiumchlorid besser schmiedbar zu machen. ANONYMUS (*J. Franklin Inst.* [3] **52**, (1866) 69). — Ueber das Entstehen der Blasen in Platingeräten: A. PLEISCHL (*Pogg.* **63**, (1848) 111). — Die verschieden große Haltbarkeit von Platintiegeln, die zum Filtrieren und Glühen von Magnesiumphosphat-Ndd. dienen, liegt ausschließlich an der physikalischen Beschaffenheit des Pt, nicht an der verschiedenen Behandlung während der Analyse: Außerordentlich homogene Tiegel sind wesentlich widerstandsfähiger bei der Phosphatanalyse. G. SIEBERT (*Chem. Ztg.*

28, 869; *C.-B.* 1904 II, 1181). — Endlich mögen an dieser Stelle noch die folgenden älteren Arbeiten über die mechanische Verarbeitung des Pt erwähnt werden: J. S. C. SCHWEIGGER (*Schw.* 7, (1813) 514); JORIS (*Schw.* 11, (1814) 385); SCHOLZ (*Schw.* 12, (1814) 349); LEITHNER (*Ann. Phil.* 5, (1815) 20); L. W. GILBERT (*Gilb.* 62, (1819) 265).

IV^c. Verunreinigungen. A. *Allgemeines.* a) *Prüfung.* — Pt löst sich, je reiner es von Beimengungen von Ir oder Rh ist, desto leichter in Königswasser. Nach Fällung der erhaltenen Lsg. mit NH_4Cl und Erhitzen der Mutterlauge mit HNO_3 zeigt dunklere Färbung und ein dunkler Nd. die Ggw. von Ir an. [Weitere Angaben im Original.] Ist Rh vorhanden, so schwärzt sich die sehr verd. Lsg. nach einiger Zeit, wenn man überschüssiges KOH und einige Tropfen A. zufügt. Außer den angeführten Verunreinigungen könnten nur Beimengungen von Cr, Fe und Cu vorkommen. C. CLAUS (*Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat* 1854, 14). — Prüfung von Pt-Tiegeln auf chemische Reinheit durch Thermomagnetismus: T. J. SEEBECK (*Abh. Berl. Akad.* 1822/23, 265; *Schw.* 46, (1826) 101; *Pogg.* 6, (1826) 1, 114, 265). Hierzu s. O. L. ERDMANN (*J. techn. Chem.* 2, (1828) 89).

b) *Wirkung.* — Das Blasig-, Rissigwerden usw. der Platintiegel nach kurzem Gebrauch im Feuer ist auf die Anwesenheit von Rh und Pd zurückzuführen, welche Metalle vom C des Leuchtgases erheblich angegriffen werden. [Siehe bei Rh und C, sowie bei Pd, Metall.] TH. WILM (*Ber.* 14, (1881) 879). Die Brüchigkeit des Pt wird durch Si bedingt. E. REICHARDT (*Arch. Pharm.* 205, 123; *C.-B.* 1874, 595). S. a. die Angabe von HARTLEY unter V, A, b, ε), S. 51.

B. *Einzelnes.* — Das reinste käufliche Pt von JOHNSON, MATTHEY u. Co. enthält noch 0.02 % Verunreinigungen (vorwiegend Ag und Rh). L. LÖWENHERZ (*Z. Instrum.* 11, (1890) 167). Seit 1890 wurde von HERAEUS ein Verfahren ausgearbeitet, nach dem man ein Pt mit nur 0.01 % Verunreinigungen (vorzugsweise Ir) erhält. J. WEINECK (*Z. angew. Chem.* 1892, 34). — Als mögliche (die kristallinische Struktur und Brüchigkeit des Pt bedingende) Verunreinigungen kommen zufolge spektroskopischer Unters. in Betracht P und C (die beim Aufarbeiten von altem Pt oder beim Schmelzen im elektrischen Ofen in das Metall gelangt sein können), nicht Zn, Cd, Cu, Ag, Hg, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Te, Ni, Co, Al, Au, Cr, In, Tl, Ir, Fe, Silicium. W. N. HARTLEY (*Phil. Mag.* [6] 4, 84; *C.-B.* 1902 II, 338). Ein Stück brüchiges, durch und durch kristallinisches Pt von D. 20.905 enthielt 99.430 % Pt, 0.466 Cu, 0.013 Fe, 0.30 Silicium. REICHARDT. S. ferner über Verunreinigung von Pt mit Ba: K. KRAUT (*Z. anal. Chem.* 4, 369; *J. B.* 1865, 282); mit Cr: A. VOGEL, THUMBACH u. KRAUS (*N. Repert.* 22, 392; *C.-B.* 1873, 632); mit Zn: VILLIERS u. BORG (*Compt. rend.* 116, (1893) 1524); mit Tl: WARREN (*Chem. N.* 55, (1887) 241; *Monit. scient.* [4] 1, (1887) 1103); mit Fe: A. CLASSEN (*Ber.* 23, (1890) 938); mit Cu: C. CHR. HOFMANN (*Trans. Soc. Canada* 17, (1887); *Z. Kryst.* 15, (1889) 128); HUSSAK (*Z. prakt. Geol.* 14, (1906) 284). In 5 g reinem Pt von Heraeus konnten Verunreinigungen mit andern Platinmetallen nicht nachgewiesen werden. F. MYLIUS u. R. DIETZ (*Ber.* 31, (1898) 3188). Handels-Pt enthält stets Ir, W. P. WHITE (*Phys. Rev.* 23, (1906) 466); gewöhnlich 2 bis 3 %. MYLIUS u. F. FOERSTER (*Ber.* 25, (1892) 681; *Z. Instrum.* 12, (1892) 93). Bei wiederholten Scheidungen von Gemengen und Legierungen edler Metalle, die aus den bei Anfertigung künstlicher Gebisse abgefallenen Feilspänen oder aus Bruchstücken alter Gebisse bestanden, wurde ein nicht unbedeutender Gehalt des verarbeiteten Pt an Os festgestellt. G. C. WITTSTEIN (*Dingl.* 179, (1861) 299; *Arch. Pharm.* [2] 125, (1866) 242; *Viertelj. prakt. Pharm.* 15, (1866) 14; *Pharm. Z. Rußl.* 4, (1866) 475; *Z. anal. Chem.* 5, (1866) 98). Os kommt als Verunreinigung von Pt kaum in Betracht, da es gewöhnlich schon bei der Darst. des Pt als OsO_4 entfernt wird. MYLIUS u. FOERSTER (*a. a. O.*, 673). — Im reinsten Pt wurden gef. 0.01 % Rh, 0.01 Ag (JOHNSON u. MATTHEY); 0.001 Fe, Spur Ir (HERAEUS); 0.02 Ir (HERAEUS, 1890). Platintiegel von HERAEUS (I) und gereinigtes Pt des Handels (II) zeigten folgende Zuss.:

	Pt	Ir	Rh	Pd	Ru	Fe	Cu	Summe
I	96.90	2.56	0.20	Spur	0.02	0.20		99.58
II	99.28	0.32	0.13		0.04	0.06	0.07	99.90

MYLIUS u. FOERSTER (*a. a. O.*, 683). Die folgenden Analysen von Pt werden in *Min. Ind.* **1892**, 384 nach SCHNABEL (*a. a. O.*, 819) angeführt [dort ist auch die oben mit II bezeichnete Analyse angegeben, doch irrtümlicherweise mit 99.29 statt 99.28% Pt];

Pt	Rh	Fe	As
	0.01		0.01
99.9		0.001	

Nach Darst. (4) unter IVa, 1, B, a) [S. 25] wurden Prodd. von folgender Zus. erhalten:

	α)	β)	γ)	δ)	ε)	ζ)	η)
Pt	96.10	94.09	90.70	96.80	90.50	93.00	94.00
Ir	2.40	2.98	7.90	2.10	7.20	3.70	5.70
Rh	1.50	2.93	1.40	1.10	2.30	3.30	0.30,

und zwar aus den folgenden Erzen [S. 17]: α), β), γ) aus kolumbischem Erz Nr. 8, 42, 60; δ) und ε) aus kalifornischem Erz Nr. 11 und 62; ζ) und η) aus russischem Erz Nr. 56 und 63. DEVILLE u. DEBRAY bei KERL. Nach (1) unter IVa, 1, C. [S. 29] dargestelltes Metall ergab 99.892 bzw. 99.890% Pt, 0.065 bzw. 0.070 Rh, 0.029 bzw. 0.023 Ir, 0.014 bzw. 0.017 Verlust. O. J. BROCH, H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, J. S. STAS (*Procès verbaux des séances de 1879 du comité intern. des poids et mesures, Paris* **1880**, 156).

V. Formen des Platins. — *Uebersicht:* A. Kristalle, S. 48 — B. Metallbaum, S. 51 — C. Ueberzüge und Spiegel S. 51 — D. Kontaktkörper, S. 55 — E. Fein verteiltes Platin, S. 56 — F. Kolloides Platin, S. 59.

A. *Kristalle.* a) *Beschreibung.* — [Natürliche Kristalle des Erzes s. S. 15.] — Regulär. J. W. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 1); F. RINNE (*N. Jahrb. Miner.* **1894** I, 45; *C.-B.* **1894** II, 1005). Oktaedrisch. F. LIMMER (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 1025). {111} und {111}, {100} beim Erhitzen von Pt mit Quarz oder Topas. JOLY (*Nat.* **43**, (1891) 541). {111} und {100}, {110}, auch Zwillinge nach {111} beim Erhitzen von Platinblech in einem Gemenge von Cl, CO und Luft. TÖRNEBOHM (*Geol. Fören.* **13**, (1891) 81). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 41). Glänzende Oktaeder oder Cubooktaeder erhielt J. J. EBELMEN (*Compt. rend.* **32**, (1851) 710; *Ann.* **80**, (1851) 212). Durch Sublimation von Pt unterhalb des Schmp. erhält man Kristalle, die u. Mk. größtenteils kleine reguläre sehr gut ausgebildete Oktaeder darstellen. Einige zeigen Kombinationen von Würfel und Oktaeder, bisweilen auch von Würfel und Tetraeder. Die Länge der Kristalle wechselt zwischen 0.014 mm und 0.0085 mm. A. GUNTZ u. H. BASSETT jr. (*Bull. soc. chim.* [3] **33**, (1905) 1306). Der Bruch zeigt deutlich kristallinische Struktur. F. MYLIUS u. R. DIETZ (*Ber.* **31**, (1898) 3188). Ueber Metallstruktur und Farbe s. a. G. T. BEILBY (*Rep. Brit. Assoc.* **1901**, 604; *Z. Kryst.* **37**, 294; *C.-B.* **1903** II, 13).

b) *Entstehung.* α) *Durch mechanische Behandlung.* — U. Mk. zeigen sich beim Pt (wie bei sämtlichen untersuchten Metallen) während des Pressens Verschiebungen innerhalb der Kristallkörner, die zur B. von Gleitstreifen führen. J. A. EWING u. W. ROSENHAIN (*Phil. Trans.* [A] **193**, (1900) 353; *N. Jahrb. Miner.* **1901** II, 171). Ein Vergleich des mkr. Aussehens von poliertem Pt vor und nach Einw. von Zug zeigt, daß viele der einzelnen großen oder primären Kristallkörner, die die M. bilden, unter dem Einfluß des Zuges zahllose feine Zug- oder Gleitstreifen oder sonstige Andeutungen kristallinischen Gleitens aufweisen. Außerdem erscheint eine Anzahl äußerst feiner die Natur des kristallinischen Gleitens andeutender Linien. Die Orientierungsrichtung jedes primären Kristallkorns beeinflußt deutlich die Richtung der Gleitstreifen. [Abbildungen bei 120- und 250facher linearer Vergrößerung und weitere Einzelheiten im Original.] TH. u. CH. R. ANDREWS (*Proc. Roy. Soc.* **70**, (1902) 250).

β) *Durch Einwirkung von Wärme.* — Platindraht ist an und für sich unkristallinisch, wird aber durch Erhitzen zur Rotglut kristallinisch. (Durch Königswasser nachweisbar.) Damit hängt wohl auch die nach dem Glühen gesteigerte Leitfähigkeit für den elektrischen Strom zusammen. S. KALISCHER (*Verh. physik.*

Ges. 3. März 1882; *Carl's Rep.* 18, (1882) 292; *Ber.* 15, (1882) 708). Wiederholung dieser Angaben und Prioritätsanspruch gegen HOLBORN u. HENNING [s. unten]: KALISCHER (*Physikal. Z.* 4, (1902/03) 854). Beim allmählichen Erhitzen von $PtCl_4$ in der Muffel werden selbst mit bloßem Auge erkennbare, u. Mk. vorzügliche Flächen und Kanten zeigende Kristalle erhalten. L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 442). Mkr. Kristalle erhält man durch Sublimation unterhalb des Schmp. [Näheres bei a).] GUNTZ u. BASSETT jr. Kleine Kristalle (bis 200 × 100 μ groß, viele von 80 μ im Durchmesser) in guter Ausbildung erhielten beim Verstäuben von Pt im elektrischen Ofen G. A. HULETT u. H. W. BERGER (*J. Am. Chem. Soc.* 26, (1904) 1515). Im elektrischen Ofen im Kohlentiegel zum Sieden erhitztes Pt [Näheres siehe unter VI^b, B., g) (S. 81)] zeigt nach dem Erkalten Drusen, von denen einige mit kleinen metallischen Kristallen ausgekleidet sind. An den graphitierten Wänden des Tiegels findet sich oft eine graue Schicht von kleinen Kügelchen und mkr. kleinen kubischen Kristallen. Die an den k. Stellen kondensierte M. gibt nach Behandlung mit verd. Essigsäure zahlreiche Tröpfchen und manchmal kleine glänzende kristallinische Lamellen. H. MOISSAN (*Compt. rend.* 142, (1906) 192). Das bei 1300° in geringem Maße sublimierte Pt bildet hexagonale Platten mit Metallglanz. Sir W. CROOKES (*Proc. Roy. Soc.* [A] 86, 461; *C.-B.* 1912 II, 232). Fein verteiltes Pt hat an sich die Neigung, bei längerem Erhitzen kristallinisch zu werden. LIMMER. An Pt, das bis 1670° erhitzt war, tritt u. Mk. ein kristallinisches Gefüge auf. [Abbildung im Original.] L. HOLBORN, F. HENNING u. L. AUSTIN (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* 4, (1904) 96); HOLBORN u. HENNING (*Ber. Berl. Akad.* 1902, 936). An Platindrähten, die mehrere Tage einer dem Schmp. nahe liegenden Temp. ausgesetzt worden sind, zeigt sich eine kristallinische Struktur mit Kristallisation nach Würfel und Oktaeder. SORÈZE (*Berggeist* 1859, Nr. 48; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 19, (1860) 27). [S. a. unter a) und b, ε).]

γ) *Durch Behandlung mit Gasen.* — Erhitzt man ein Platinnetz von 2 bis 3 mm dicken Platindrähten mehrere Tage im (behufs Hemmung der Rk. mit einigen Prozent CO und CO_2 versetzten) H-Strom, so erhält man deutlich zusammenhängende Würfel und Oktaeder. A. F. NOGUÈS (*Compt. rend.* 47, (1858) 832). Die Oberfläche eines beständig gebrauchten, oft 4 Stunden der Flamme des Bunsenbrenners ausgesetzten Platintiegels [Abbildung im Original] zeigt bei 30-facher linearer Vergrößerung eine für die Aetzoberfläche eines kristallinischen Metalls charakteristische Musterung. Die genauere Unters. ergibt eine Menge von Aetzfiguren, ein Beweis für die genuinen Metallkristalle, die an der Oberfläche durch chemische Reagentien irgend welcher Art geätzt sind. Das Bild wird durch Einw. von Königswasser verstärkt, läßt sich auch an neuem Pt durch langes Erhitzen im O-Injektorofen in O-Atm. hervorrufen, stammt also nicht von einer oberflächlich gebildeten Pt-C-Verb. Das „veränderte" Pt ist in h. Zustand sehr weich und brüchig. Der Bruch ist so kristallinisch wie bei brüchigem Zn. [Näheres im Original.] Es handelt sich also nur um eine Rekristallisationserscheinung. W. ROSENHAIN (*Proc. Roy. Soc.* 70, (1902) 252). Glänzende Kristalle von metallischem Pt setzen sich auf einem durch Elektrizität zum Glühen gebrachten Platindraht ab, wenn man Cl auf ihn wirken läßt. Bei der Einw. von Br erfolgt die Kristall-B. nicht. W. R. HODGKINSON u. F. K. S. LOWNDES (*Chem. N.* 58, 187, 223; *J. B.* 1888, 660). Beim Erhitzen im Porzellanrohr auf etwa 1400° in einer Atm. von inertem Gas wird Pt, wenn man einige Blasen Cl darauf leitet, an den etwas kälteren Teilen des Rohrs in sehr kleinen Kristallen abgeschieden. TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* 84, (1877) 947). Durch Leiten von Cl über hell glühendes Pt erhält man schön ausgebildete kompakte glänzende Kristalle. [Ohne Vergrößerung erkennbare Formen im Original.] F. SEELHEIM (*Ber.* 12, (1879) 2067). — [S. a. unter a).]

δ) *Durch Einwirkung von Königswasser.* — Nach Einw. von Königswasser zeigen geschm. Platinkügelchen Kristall-Flächen. [Formen im Original.] J. W. Mallet (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **20**, (1855) 340; *J. prakt. Chem.* **67**, (1856) 252; *J. Franklin Inst.* [3] **31**, (1856) 139; *J. B.* **1855**, 420). Bei zwei Monate langem mäßigen Erhitzen einer Platinplatte in Königswasser wird die Oberfläche kristallinisch und besteht aus Oktaedern und Tetraedern, Phipson (*Chem. N.* **5**, (1862) 144) [ähnlich Noble (*Chem. N.* **5**, (1862) 168)]; wahrscheinlich verzerrten Oktaedern. Limmer. Pt zeigt bei 24-stündiger Einw. von Königswasser bei gewöhnlicher Temp. auf seiner Oberfläche die B. von oktaedrischen und tetraedrischen Schüppchen. Beim Erwärmen erfolgt die B. schon nach wenigen Minuten. Selbst ein Blech von 0.025 mm Dicke zeigt nach dem Anätzen eine kristallinische moiréeartige Struktur. Kalischer. Die mkr. Unters. einer mit sd. Königswasser (4 T. HCl, D. 1.2, und 1 T. HNO_3, D. 1.42) angeätzten Platinoberfläche ergab bei 50- bis 360-facher linearer Vergrößerung [Abbildungen im Original] Folgendes: Die größeren oder primären Kristallkörner bestehen aus unregelmäßigen Polygonen von verschiedener Form. Die kleinen oder sekundären Kristalle befinden sich in der M. in verschiedenen Orientierungsstellungen. Doch ist die Orientierung im allgemeinen dieselbe oder in derselben Ebene wie die Grundfläche eines jeden größeren Metallkorns, anders in jedem einzelnen größeren Kristall. In einigen Teilen der M. beobachtet man kleine dreieckige Kristalle (wohl nur Durchschnitte anderer Kristalle). Die allgemeine mikrokristalline Struktur des Pt hat einen allotriomorphischen Charakter und ist abgeleitet von einem System von durcheinandergelagerten Würfeln und Oktaedern, mit besonders häufig wahrnehmbaren kubischen und hexagonalen Formen. Größe der größeren Kristalle 0.005 bis 1 mm, der kleineren 0.005 bis 0.175 mm. Die kleineren Kristalle sind wahrscheinlich auch ihrerseits aus noch kleineren kristallinischen Verzweigungen aufgebaut. Th. Andrews (*Proc. Roy. Soc.* **69**, (1902) 433).

ε) *Sonstige Bildungsweisen von Kristallen.* — Durch anodischen Angriff in HCl erhält man bei reinem Pt eine streifige, beim technischen eine körnige Oberflächenstruktur. Dies hängt wohl mit der mechanischen Herst. des Metalls zusammen. F. Bran (*Z. Elektrochem.* **8**, (1902) 198). Glüht man bei sehr hoher Rotglut starkes Platinblech mehrere Stunden im mit Salpeterkristallen zur Hälfte gefüllten bedeckten Porzellantiegel, der zum Schutz in einem größeren Thontiegel steht, so erhält man mkr. kleine oktaedrische Kristalle an den Wänden des Tiegels und auf der Oberfläche der geschm. M. Die Kristalle sind unl. in HCl oder HNO_3, ll. in Königswasser. O. Köttig (*J. prakt. Chem.* **71**, (1857) 190). Die Kristalle sind unvollkommen ausgebildete Oktaeder von prachtvollem Glanz. O. L. Erdmann (*J. prakt. Chem.* **71**, (1857) 190). Durch Einw. von $CuCl_2$ auf Platinschwamm entstehen Kristalle mit außerordentlich vollkommenem Reflexionsvermögen. F. Limmer (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 1025). Pt geht aus der Zers. von $PtFl_2$ durch Rotglut in krist. Zustand hervor (schon mit bloßem Auge sichtbar). Moissan (*Compt. rend.* **109**, (1889) 808; *Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1890) 285). Durch Zers. des $PtCl_4$ bei bestimmter Temp. erhält man kleine cubooktaedrische Kristalle. S. Cloez (*Bull. soc. chim.* [2] **5**, (1866) 162). Wenn man K_2PtCl_6 bis zum Schmelzen erhitzt und etwa eine Stunde geschm. erhält, wandelt sich der gebildete Platinmohr in sehr glänzende Platinblättchen, wohl von oktaedrischem Charakter, um. Jacquelain (*Ann. Chim. Phys.* **74**, (1840) 213; *Ann.* **40**, (1841) 289; *J. prakt. Chem.* **22**, (1841) 22). Die von K_2PtCl_4 (aus K_2PtCl_6 reduziert) abfiltrierte Lauge hinterläßt nach dem Verdampfen und etwa einstündigem starken Glühen im Porzellantiegel Pt in sehr schönen, wenn auch stark verwachsenen Kristallen. Es wird erhalten Platinschwamm beim Glühen von Platinmohr (mit schönen dendritischen Bildungen), $PtCl_4$, H_2PtCl_4 und $(NH_4)_2PtCl_4$, dagegen kleine aber deutliche Oktaeder beim Glühen von K_2PtCl_6. Wird das K_2PtCl_6 zusammen mit viel KCl geschm., so sind die Kristalle nicht wesentlich größer als bei K_2PtCl_6 allein, jedoch weniger verkettet. Beim Erhitzen mit KCl bleibt Platinschwamm ziemlich unverändert, gibt dagegen beim Erhitzen mit $CuCl_2$ teilweise sehr schöne größere

Oktaeder, im übrigen hochkristallinisches schuppenförmiges Pt. [Anschauungen über die Art des Kristallisationsvorganges im Original.] LIMMER. — Ursache der Texturänderung von Pt beim Erhitzen mit schwarzem Blei: J. F. DANIELL (*Phil. Trans.* **121**, (1831) 456; *J. techn. Chem.* **15**, (1832) 459; *Phil. Mag.* **1**, (1832) 261). — Der spröde und kristallinische Charakter von Bruchstücken (von für zahnärztliche Zwecke gebrauchtem Pt) ist höchst wahrscheinlich durch winzige Mengen P oder C veranlaßt. W. N. HARTLEY (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 30; *C.-B.* **1902** I, 625).

B. *Metallbaum.* — Pt zeigt bei geeigneter Kühlung eine dendritische Struktur. W. CAMPBELL (*J. Franklin Inst.* **154**, (1902) 131). S. a. oben bei A., b, ε) die Angabe von LIMMER. — Eine stahlgraue, feste und spießige Platinvegetation fällt Zn aus verd. Lsg. von $PtCl_4$. G. F. WACH (*Schw.* 58, (1830) 60). Einen festen astreichen metallisch glänzenden Baum, der abnehmbar und feilbar ist, erhält man aus $PtCl_4$-Lsg. (1 g Salz) an 1 mm dickem, unten nur $1^1/_2$ mm breiten, oben etwa doppelt so breiten kathodischem Zn, das man mit Papier umwickelt hat. [Weitere Einzelheiten im Original.] W. HOLTZ (*Physikal. Z.* **7**, (1906) 661).

C. *Ueberzüge und Spiegel.* a) *Ueberzüge auf Metallen.* α) *Auf trocknem Wege.* — Um Cu mit einem Ueberzug von Pt zu versehen, versilbert man das Cu zuerst und schweißt dann das Pt auf die versilberte Fläche. LABONTÉ u. DEPUIS (*Report of Pat. Inventions* **1828**, 580; *Dingl.* **33**, (1829) 129; *J. Franklin Inst.* [2] **6**, (1830) 176). Durch Druck bei Rotglut gelingt es, Cu mit gut haftendem Pt zu überziehen. Die Anwendung von Platinamalgam (in der Art wie beim Vergolden mit Goldamalgam, nur unter Gebrauch von $PtCl_4$ statt $Hg(NO_3)_2$) liefert keine guten Ergebnisse. E. MELLY (*J. prakt. Chem.* **16**, (1839) 233). Man plattiert Cu, Messing usw. mit Pt, indem man die gereinigte noch feuchte Fläche des zu überziehenden Metalls mit sehr feinem Platinschwamm völlig bestreut, nach völligem Trocknen zwei bis fünf dünne Platinfolien (je nach der gewünschten Dicke des Ueberzugs) auflegt (die oberste Folie, die größte von allen, muß sich um die Ränder der zu überziehenden Platte umbiegen lassen), ein oberflächlich oxydiertes Cu-Blech darüber bringt und an den Kanten umfalzt, die Platte zwei- bis dreimal bei mäßigem Druck durch ein Walzwerk gibt, schnell zur Rotglut erhitzt, durch die enger gestellte Walze so oft gehen läßt, bis die Platte etwa die doppelte Länge erreicht hat, die zum Teil schon abgeblätterte Cu-Umhüllung völlig abzieht, schwach ausglüht und endlich so lange auswalzt, bis das Blech die gewünschte Form erreicht hat. Statt der Anwendung des Platinschwamms kann man auch vor dem Plattieren mit dem Pt die Platte einfach versilbern und dann wie oben verfahren. Um Ag mit Pt zu dublieren, genügt es, die beiden reinen Metalle in der Hitze zusammen zu schweißen. C. BROMEIS (*Dingl.* **116**, (1850) 285). Man walzt beide Metalle unter einem sehr starken Druck in der Kälte; oder man bringt die gereinigten beiden Metalle paarweise zwischen Eisenplatten (die bei Plattierung des Cu zur Vermeidung der Adhäsion mit Knoblauch abgerieben werden müssen), bindet den ganzen Stoß zwischen zwei Stahl- oder Eisenplatten fest, bringt auf Rotglut, preßt oder hämmert und walzt dann die vereinigten Metalle beliebig aus. SAVARD (*Pract. Mech. J.* **6**, (1854) 256; *Dingl.* **131**, (1854) 413).

β) *Auf nassem Wege.* β^1) *Direkt.* 1. *Ueberzüge auf Kupfer oder Messing.* — Auf nassem Wege gelingt das Ueberziehen mit Pt, wenn man die folgenden Vorsichtsmaßregeln beachtet: Die Lsg. muß zu Anfang neutral oder alkal. (durch Versetzen der Lsg. des Pt in Königswasser mit Na_2CO_3), sehr verd. und 60° warm sein. Die Berührung mit dem gehörig polierten Metall darf nur kurze Zeit dauern. Das mit Pt überzogene Metallstück muß sogleich mit reinem W. abgewaschen und getrocknet werden. Das beste Ergebnis liefert gut poliertes Messing. [Weitere Einzelheiten im Original.] E. MELLY (*a. a. O.*, 236). Zum Ueberziehen von Cu löst man 1 T. festes $PtCl_4$ in etwa 100 T. W., gibt zur Lsg. 8 T. reines NaCl, R. BÖTTGER (*Ann.* **39**, (1841) 176), oder noch besser 1 T. $(NH_4)_2PtCl_6$ und 8 T. NH_4Cl, BÖTTGER, ANONYMUS (*J. Franklin Inst.* [3] **6**, (1843) 357), WILDE (*Arch. Pharm.* **148**, (1859) 112; *Dingl.* **153**, (1859) 238), ANONYMUS (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, (1864) 302), überschüttet beides in einer Porzellanschale mit 32 bis 40 T. W., erhitzt zum Sieden und bringt die mit verd. KCl und Sand blank gescheuerten Gegenstände hinein. Nach wenigen Sekunden kann man herausnehmen, mit geschlämmter Kreide putzen, waschen und trocknen. BÖTTGER. Um kleine Gegenstände aus Cu usw. mit ganz wenig Pt zu überziehen, legt man sie einfach in ein siebartig durchlöchertes Gefäß aus Zn, taucht dieses in eine 60° w., mit Na_2CO_3 versetzte, etwas Stärkezucker und NaCl enthaltende Lsg. von $PtCl_4$ wenige Augenblicke ein, wäscht und trocknet in Sägespänen. BÖTTGER (*J. B. Physik. Ver.* **1866/67**; *Dingl.* **188**, (1868) 252).

2. *Auf andern Metallen.* — Man taucht Fe in eine saure Lsg. von Pt in Königswasser. Die Platinierung erfolgt viel schneller als auf Silber. J. A. PATERSON (*Mech. Mag.* 33, (1840) 20). Man versieht Fe zunächst mit einem aus Pb und Cu bestehenden Ueberzug [Näheres im Original] und bringt dann in das Pt-Bad, das man folgendermaßen erhält: Man rührt das aus 10 kg Pt erhaltene $PtCl_4$ mit 5 kg Ae. an, läßt an der Luft stehen, bis der Ae. verdampft ist, vermengt mit einem aus 20 kg Bleiborat, 11 kg Mennige und etwas Lavendelöl bestehenden Brei und gibt dem Gemenge 50 kg Amylalkohol zu. Man trocknet an der Luft und glüht bei mäßiger Temperatur. J. H. JOHNSON (*Engl. P. vom 21. Juli* 1876; *Ber.* 10, (1877) 1974). Man platiniert Al-Schalen durch Anreiben mit schwach alkal. gemachter $PtCl_4$-Lsg. Durch wiederholtes Anreiben wird die Pt-Schicht verstärkt. A. GAWALOWSKI (*Z. anal. Chem.* 41, 618; *C.-B.* 1902 II, 1522). — Man bestreicht Metall mit $(NH_4)_2PtCl_6$ und Bleiborat und erhitzt. A. P. G. DAUMESNIL (*D. R.-P.* 10059 (1879); *C.-B.* 1880, 496). — Ein Gemenge von 1 T. $PtCl_4$, 10 T. Gummi arabicum und 12 T. W. gibt auf Zn sogleich sammetschwarz hervortretende Schriftzüge. R. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* 9, (1865) 440; *Dingl.* 176, (1865) 307).

β^2) *Unter Anwendung des elektrischen Stroms.* 1. *Allgemeines.* — Als Bäder zur elektrolytischen Platinierung eignen sich solche aus Alkaliplatinaten, -platinoxalaten und -phosphaten. [Einzelheiten unten.] — Von den als Bädern vorgeschlagenen Lsgg. von Natriumplatindoppelphosphat ohne, ROSELEUR u. LANAUX, und mit Zusatz von NaCl und Borax, BRIGHT PLATINUM PLATING Co., und von $(NH_4)_2PtCl_6$ in Natriumcitrat, BÖTTGER, [Näheres über diese Lsgg. und Literatur s. unten], liefert jede zunächst gute Ergebnisse, dann aber schlechte wegen der Verunreinigung der Bäder mit den bei der Elektrolyse gebildeten sekundären Produkten. WM. H. WAHL (*J. Franklin Inst.* [3] 100, (1890) 63; *Chem. N.* 62, (1890) 33, 40).

2. *Einzelne Bäder.* — *Alkaliplatinate*: Man elektrolysiert mit überschüssiger Pt- oder Kohlen-Anoden-Oberfläche eine Lsg. von 60 g PtO_2,xH_2O und 240 g KOH (oder NaOH) in 5 l W. [Einzelheiten über die Darst. der Lsg. im Original] mit etwa 2 Volt bei nicht mehr als 40°. Zugabe von etwas Essigsäure ist günstig zur Erzielung schwerer Nd. Fast silberweißer Nd. auf polierten Cu- und Messingoberflächen. Fe, Ni, Sn, Zn oder Argentan müssen vorher dünn elektrolytisch verkupfert werden. WAHL.

Alkaliplatinchloride: Zum Platinieren von Cu oder Messing eignet sich eine Lsg. von K_2PtCl_6 in KOH, RUOLZ bei R. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* 30, (1843) 267; *Ann.* 47, (1843) 344); nicht. PETZHOLD bei BÖTTGER; BÖTTGER. Als geeignete Lsg. dient eine sd. bereitete von $(NH_4)_2PtCl_6$ in W., der noch einige Tropfen mäßig h. NH_3 zugefügt worden sind. Aus dieser Lsg. erhält man das Pt als metallisch glänzenden festen Ueberzug. BÖTTGER. Für Cu eignet sich als Lsg. sehr gut verd. Na_2PtCl_6, das einen weit helleren, weißen Ueberzug liefert als $PtCl_4$. R. BÖTTGER (*Ann.* 35, (1840) 351). Man löst 1 g trocknes $PtCl_4$ in wenig W., fügt eine Lsg. von KCl hinzu, solange sich noch ein gelber Nd. bildet, gießt die Fl. behutsam ab und kocht den Nd. mit einer konz. Lsg. von KOH, bis er sich völlig gelöst hat. J. WEISS (*Die Galvanoplastik, Wien, Pest, Leipzig* 1878, 179). Dieses Bad macht man wirksamer durch einige Zusätze, hauptsächlich von festem $PtCl_4$ und KCN und erhitzt vor dem Elektrolysieren bis nahe zum Sieden, schließt den Strom aber erst nach Entfernung des Brenners. So erhält man außerordentlich schöne und homogene Spiegel von beträchtlicher Härte, die nur schwer von Glas geritzt werden. W. RATHENAU (*D. Absorption d. Lichts in Metallen, Dissert., Berlin* 1889, 18). Man gibt zu einer Lsg. von $PtCl_4$ so lange fein gepulvertes Na_2CO_3, bis kein Aufbrausen mehr wahrzunehmen ist, löst eine kleine Menge Stärkezucker darin auf und gibt endlich so viel NaCl zu, bis beim Platinieren das sich ausscheidende Metall nicht mehr schwärzlich, sondern rein weiß erscheint. BÖTTGER (*J. B. Physik. Ver.* 1866/67; *Dingl.* 188, (1868) 252).

Alkaliplatinphosphate: Man fällt die Lsg. von 15 g gut abgedampftem und dadurch möglichst von Säure befreitem $PtCl_4$ in 200 g W. durch Zusatz von 160 g $(NH_4)_2HPO_4$, vermengt den Nd. samt Fl. mit einer filtrierten Lsg. von 750 g Na_2HPO_4 und 400 g $Na_4P_2O_7$ in 15 l W. und läßt die Mischung 4 Stunden lang kochen. Das stark sauer gewordene Bad läßt sich auch für dickere Pt-Ndd. anwenden. Wenn es durch längeren Gebrauch zu sauer geworden ist, neutralisiert man mit NaOH oder Na_2CO_3. Aus einem Platinierungsbade von $Na_4P_2O_7$ und Na_2SO_3 schlägt sich das Pt minder weiß nieder. Auch ist ein stärkerer Strom nötig. ROSELEUR u. LANAUX (*Brevet*; *Polyt. C.-B.* 1855, 57; *Dingl.* **138**, (1855) 318). Die angegebenen Gew.-Verhältnisse sind falsch. Es sind zu nehmen: 60 g Na_2HPO_4, 30 g $Na_4P_2O_7$ in 180 g W., 15 g $PtCl_4$ in 60 g W. und 30 g $(NH_4)_2HPO_4$ in 180 g Wasser. BÖTTGER (*Polyt. Notizbl.* 1855, Nr. 4; *Dingl.* **138**, (1855) 318). Man versetzt eine Pt-Lsg. mit Lsgg. von Na_2HPO_4 und $(NH_4)_2HPO_4$, kocht und fügt während des Siedens eine entsprechende Menge NaCl hinzu. W. A. THOMS (*Amer. P.* 367731 (1887); *Engl. P.* 10477 (1886); *Chem. Ztg.* **11**, (1887) 1026). [In *C.-B.* **1887**, 1215 ist diese Angabe irrtümlicherweise dem *D. R.-P.* 40482 zugeschrieben.] Zur Erzielung eines schon ohne Politur blanken Platinüberzugs verwendet man folgendes Bad: Man gibt zu neutraler Lsg. von 28 g $PtCl_4$ eine schwache Lsg. von 560 g Na_2HPO_4, ferner eine solche von 112 g $(NH_4)_2HPO_4$ und kocht, indem man während des Siedens eine Lsg. von 28 g NaCl und eine solche von 9 bis 10 g Borax hinzusetzt. Die Lsg. soll dann 4 $^1/_2$ l ausmachen. Während des Gebrauchs des Bades ergänzt man es durch Zusatz der Lsgg. von NaCl und $PtCl_4$. THE BRIGHT PLATINUM PLATING CO. (*D. R.-P.* 42418 (1887)). Man löst (so erhält man Pt (Ir und Pd) in Form glänzender Ueberzüge) $PtCl_4$ in W., versetzt mit Na_2HPO_4, erhitzt auf 100° und versetzt mit NH_4Cl, $(NH_4)_2CO_3$, $NaHCO_3$ und ähnlichen Zusätzen. S. P. THOMPSON (*Engl. P.* 8284 (1887); *Techn. J. B.* **34**, (1888) 377; *C.-B. Elektrotechn.* **10**, (1888) 802; *Wied. Ann. Beibl.* **13**, (1889) 237). Als Elektrolyt dient ein Bad aus 240 g sirupöser H_3PO_4 (D. 1.7), 30 bis 45 g PtO_2,xH_2O und 5 l W. Ammonium- und Natriumdoppelphosphat-Lsg. als Bad-Fl. erhält man durch vorsichtiges Neutralisieren des einfachen Phosphats mit NH_3 oder NaOH und Zugabe von überschüssiger H_3PO_4. Der Nd. ist stahlartig wie der aus Oxalat-Lsgg., doch nicht so ausgesprochen. Sonstige Eigenschaften wie beim Oxalat-Niederschlag. WAHL. Man löst 25 g $PtCl_4$ in 500 g W., versetzt mit einer Lsg. von 100 g $(NH_4)_2HPO_4$ in 500 g W. und löst den Nd. samt der überstehenden Fl. in einer Lsg. von 500 g Na_2HPO_4 in 1000 g Wasser. M. BAUM (*D.R.-P.* 201664 (1907)).

Alkaliplatinoxalat: Zur Platinierung eignet sich für Cu und Messing die stark alkal. Lsg. von Kaliumplatinoxalat. Sie wird erhalten durch Erhitzen von K_2PtCl_6 in 200 T. in W. gelöster Oxalsäure und Zugabe von 300 T. in W. gelöstem KOH, sobald Lsg. erfolgt ist. Von Zeit zu Zeit muß die zu platinierende Fläche aus dem Bade herausgenommen und mit Schlämmkreide gehörig gereinigt werden. P. JEWREINOFF (*Le Technologiste*; *Polyt. C.-B.* **19**, (1853) 509; *Dingl.* **136**, (1855) 464). Einen härteren Ueberzug als mit dem Alkaliplatin-Bad erhält man aus einer Lsg. von 30 g PtO_2,xH_2O in 120 g Oxalsäure, die mit W. auf das Vol. von 5 l gebracht ist. Durch gelegentliche Zugabe von Oxalsäure ist die Fl. sauer zu halten. Auch eine Lsg. von Alkaliplatinoxalat mit einem Gehalt von ungelöstem Platinoxalat (zur Konstanthaltung des Metallgehalts) ist anwendbar. Die Temp. soll nicht höher als 65° sein. Glänzender regulinischer Nd. auf Cu und Messing, von jeder gewünschten Dicke. WAHL.

Ammoniumplatinchlorid in Natriumcitrat: Natriumcitrat ist ein vorzügliches Lösungsmittel für $(NH_4)_2PtCl_6$. Aus solcher Lsg. lassen sich andre Metalle schön und leicht platinieren. R. BÖTTGER (*Tagebl. Naturf.*,

Cassel 1878, 46; *C.-B.* 1878, 786). Aus diesem Bad fällt man mit Wechselstrom. Der Nd. ist an der Anode und Kathode fest und zusammenhängend und frei von H, im Gegensatz zur Anwendung von Gleichstrom. W. C. Arzen (*Jahrb. Elektrochem.* **13**, (1906) 668).

Aus das zu überziehende Metall neben Pt enthaltenden Bädern: Um Ueberzüge von Pt auf schwer schmelzbaren Unedelmetallen, wie Fe, Ni [Ni eignet sich zur Platinierung nicht, L. L'Hôte (*Ann. chim. anal.* **10**, 253; *C.-B.* **1905** II, 529)], Co oder deren Legierungen zu erhalten, schlägt man eine Legierung von Pt mit einem der Grundmetalle elektrolytisch nieder, glüht den Nd. bei hoher Temp. in reduzierendem Gas und bringt darauf mehrmalige elektrolytische Ndd. von reinem Pt unter jedesmaligem Glühen bei hoher Temp. (1000°) im Reduktionsmittel (H) auf. Man kann auch bei den hintereinander angewandten Bädern den Gehalt an Ni ständig fallen, den an Fe ständig wachsen lassen. M. Baum (*D. R.-P.* 201 664 (1907); 201 665 (1907); 201 666 (1907)).

γ) ***Weitere Literaturnachweise.*** — Außer den bei α) und β) angegebenen Arbeiten finden sich hauptsächlich folgende: Anonymi (*N. Jahrb. Pharm.* **19**, 323; *C.-B.* **1863**, 896); (*Chem. N.* **14**, (1866) 179); (*Quart. J. Sc.* **6**, (1869) 428); (*Scient. American*; *Deutsche Gewerbe-Ztg.* **35**, (1870) Nr. 7; *Chem.-techn. Mitt.* (*Elsner*) **19**, (1869/70) 156); (*Polyt. Notizbl.*; *Chem.-techn. Mitt.* (*Elsner*) **27**, (1877/78) 287); (*Pharm. C.-H.* **23**, 88; *J. Chem. Soc.* **42**, 1145; *J. Soc. Chem. Ind.* **1**, 323; *C.-B.* **1882**, 384); (*Gén. civ.*; *Scient. American* **56**, 169; *Industr.-Blätt.* **24**, 207; *C.-B.* **1887**, 971); R. C. Böttger (*J. B. Physik. Ver.* **1876/77**, 20; *Dingl.* **229**, (1878) 395; *J. Franklin Inst.* [3] **76**, (1878) 348); Church (*Deutsche Gewerbe-Ztg.* **32**, (1867) Nr. 43; *Polyt. Notizbl.* **22**, (1867) Nr. 22; *Chem.-techn. Mitt.* (*Elsner*) **17**, (1867/68) 173, 174); D. Clerk u. C. A. Fawsitt (*Engl. P.* 1182 (1879); *Ber.* **13**, (1880) 585); J. B. A. Dodé (*Deutsche Industrie-Ztg.* **9**, (1868) Nr. 9; *Chem.-techn. Mitt.* (*Elsner*) **17**, (1867/68) 172; *Am. P.* 219 807; *J. Am. Chem. Soc.* **1**, (1879) 407); H. Elkington (*London J. Arts Sci.*, *Mai* **1841**; *J. Franklin Inst.* [3] 2, (1841) 408); Guyton de Morveau (*Ann. Chim.* 77, (1811) 297; *J. des Mines* **29**, (1811) 392); T. Howse (*Ann. Phil.* **14**, (1819) 469); J. H. Johnson (*Ber.* **10**, (1877) 1974; *C.-B.* **1878**, 112); H. H. Lake (*Engl. P.* 1473 (1886); *J. Soc. Chem. Ind.* **6**, (1887) 293); W. A. Lampadius (*J. techn. Chem.* **8**, (1830) 52); H. H. Landois (*Cosmos, rev. encyclop.* **1856**, 309; *Dingl.* **142**, (1856) 157; *J. Franklin Inst.* [3] **32**, (1856) 265); R. Namias (*Ind. Chim.* **6**, 158; *C.-B.* **1904** II, 623); A. Polain (*Rev. Min* **35**, (1874) 595; *Dingl.* **217**, (1875) 494); C. Stahlschmidt, Sy u. Wagner (*J. prakt. Chem.* **98**, (1866) 320; *Dingl.* **179**, (1866) 162); L. M. Stoffel (*Monit. scient.* [3] **9**, (1879) 1099); J. B. Thompson (*Chem. N.* **29**, (1872) 26; *Bull. soc. chim.* [2] **18**, (1872) 518).

b) *Ueberzüge auf Glas und Porzellan.* α) *Spiegel.* — Reine ganz dünne Platinspiegel konnten nicht hergestellt werden. W. Betz (*Ann. Phys.* [4] **18**, (1905) 590; *C.-B.* **1906** I, 177). — Der Platinüberzug auf Glas haftet ungemein fest. W. C. Röntgen (*Pogg.* **150**, (1873) 331; *C.-B.* **1874**, 76). — 1. Man behandelt $PtCl_4$ mehrmals hintereinander mit abs. A. bei gelinder Wärme, löst die braune M. in viel A., bringt das mit einem Spiegel zu überziehende Glas in die Lsg. und erhitzt in der Flamme eines Spiritusbrenners auf Rotglut. J. W. Döbereiner (*Schw.* **54**, (1828) 412). Vgl. J. S. C. Schweigger (*Schw.* **54**, (1828) 59). — 2. Man mischt $PtCl_4$ mit Lavendelöl, wodurch man eine Suspension von fein verteiltem Pt erhält, gibt zu ihr PbO oder Bleiborat, streicht die Fl. auf Glas auf und brennt ein. J. B. A. Dodé (*Bull. soc. chim.* [2] **3**, (1865) 398; *Dingl.* **177**, (1865) 79). Solche Spiegel wurden schon früher mit dem Glanzplatin der Porzellanfabriken (erhalten durch Zumischen von $PtCl_4$ zum sogenannten Wismutlüster, aus Harz, Terpentinöl und Wismutweiß) hergestellt und haften an Porzellan und an Glas ziemlich fest. H. Schwarz (*Breslauer Gewerbebl.* **1865**, Nr. 13; *Dingl.* **177**, (1865) 79). Ausführliche Beschreibung des Verf. von Dodé bei A. Salvétat (*Bull. soc. d'encourag.* **1865**, 526; *Dingl.* **180**, (1866) 39); ähnlich bei Böttger (*J. B. Physik. Ver.* **1867/68**; *Dingl.* **192**, (1869) 475). Ueber goldhaltige Platinierung von Glas s. Dodé (*Bull. soc. chim.* [2] **19**, (1873) 572; *Ber.* **6**, (1873) 1273; *Dingl.* **211**, (1874) 74; *J. Chem. Soc.* **27**, (1874) 928). Dem Verf. von Dodé ähneln auch die beiden folgenden: Man mischt zu 1 T. einer gesättigten Lsg. von Borax in Lavendelöl 10 bis 15 T. (je nach der Dicke des gewünschten Ueberzugs) trocknes $PtCl_4$, trägt das Gemenge sorgfältig auf Glas auf, gießt etwas von der Mischung über das Glas, läßt sie sich durch Neigen gleichmäßig verbreiten, gießt den Ueberschuß ab, erhitzt in einer Muffel zur vollen Rotglut (wobei sich das Lavendelöl nicht entflammen darf) und bringt in den Kühlofen. Durch nochmaliges Ueberziehen mit einer gesättigten Lsg. von Borax in Lavendelöl oder in A. und längeres Glühen bei möglichst hoher Temp. wird vollständige Adhärenz zwischen Glas und Metallüberzug erzielt. C. F. Vasserot (*Report Pat. Invent.* [3] **33**, (1859) 485; *Dingl.* **153**, (1859) 42). Man löst 100 g Pt in Königswasser, dampft im Sandbad zur Trockne, verreibt nach und nach mit 1400 g Lavendelöl, dekantiert nach 8 Tagen, filtriert, dekantiert nach 6 Tagen nochmals, vermischt mit dem Flußmittel (mit 8 bis 10 g Lavendelöl fein zerriebenen 25 g Bleiglätte und 25 g Bleiborat), trägt auf

Glas auf, läßt völlig trocknen und erhitzt in Muffeln [Konstruktion im Original]. JOUGLET (*Compt. rend.* **70**, 52; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, 477; *C.-B.* **1870**, 86). — 3. Glänzende durchsichtige Metallspiegel auf Objektgläsern erhält man, wenn man 2 bis 3 Tropfen konz. wss. Lsg. von $PtCl_4$ auf ein getrocknetes Objektglas bringt, langsam bis zum Zurückbleiben einer dünnen trocknen Schicht der ursprünglichen Substanz erwärmt, mit reinem lichten Nelkenöl befeuchtet und über kleiner Flamme bis zu stärkerem Ausglühen erwärmt. Statt der Reduktion mit Nelkenöl kann man auch ohne vorherige Erwärmung über die Lsg. des Pt ein mit starkem NH_3 benetztes Glasstäbchen nahe an die Fl-Schicht halten. H. BARVÍŘ (*Ber. Böhm. Ges.* **1906**, Sonderdruck, 7). — 4. Ein spiegelnder Ueberzug scheidet sich beim Abdampfen eines Gemisches von etwa 2 Mol. H_2PtCl_4 und 1 Mol. $CrCl_3$ ab. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3]; *J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 281). — Ueber Platinspiegel s. ferner bei den Darst.-Methoden von Platinschwarz von ZDRAWKOWITCH und von MC DERMOTT.

β) Sonstiges. — Um eine dünne Schicht von Pt auf Glas oder Porzellan zwecks Auflötung von Metallen herzustellen, bestreicht man die leicht erwärmte Fläche mittels einer Bürste mit einem Gemenge von $PtCl_4$ und äth. Kamillenöl und erhitzt, sobald die stark riechenden Dämpfe verschwunden sind, auf Rotglut. CAILLETET (*Pharm C.-H.* **33**, 159; *C.-B.* **1892** I, 687). Um Pt auf Glas, Porzellan usw. aufzutragen, löst man 4 T. gut getrocknetes $PtCl_4$ in 4 T. starkem A. (95 bis 96 % Tr.), gießt die Lsg. allmählich unter Umrühren in 5 T. Lavendelöl, trägt die braune Fl. auf, trocknet und brennt unter der Muffel ein. F. LÜDERSDORFF (*Dingl.* **105**, (1847) 36). Zur Erzeugung von Glanzplatin auf Porzellan zerreibt man zur Trockne eingedampftes $PtCl_4$ mit Rosmarinöl und löst dann in Lavendelöl, R. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* **107**, (1869) 43; *Ber.* **2**, (1869) 612; *Dingl.* **192**, (1870) 475), oder zerreibt gleich mit Lavendelöl, reibt anhaltend mit einem Pistill (wobei sich HCl entwickelt) und brennt die M. mit einer Spiritusflamme oder einem Bunsenbrenner ein. H. SCHWARZ (*Dingl.* **197**, 249; *C.-B.* **1870**, 556; s. a. *Verh. Ver. Gewerbfl.* **1887**, 204; *Dingl.* **267**, (1888) 326). Darst. von Glanzplatin. M. F. L. EHRLICH u. C. TH. STORCK (*D. R.-P.* 44044 (1887); 46542 (1887); *Ber.* **21**, (1888) 878; **22**, (1889) 281). Schwarzes Email von Pt: ANONYMUS (*Ann. Chim. Phys.* **20**, (1822) 198; *Dingl.* **8**, (1822) 506). — Für die Platinierung von Porzellan wird ein Brei von wss. $PtCl_4$ mit destilliertem Teer verwendet von J. ZUBER (*Bull. soc. Mulhouse* **1**, (1828) 220). — Mit Terpentin verriebenes Platinschwarz läßt sich auf Porzellan einbrennen. L. ELSNER (*Chem.-techn. Mitt.* (*Elsner*) **9**, (1859/60) 124; *Chem. N.* **4**, (1861) 13; *Dingl.* **160**, (1861) 316). — Ueber die Anwendung von Pt in der Porzellanmalerei s. noch H. SALVÉTAT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **25**, (1849) 342; *Bull. soc. d'encourag.* **1859**, 662; *Dingl.* **112**, (1849) 45; **157**, (1860) 65); J. H. BRIANCHON (*Technologiste, Juli* **1858**; *Dingl.* **150**, (1858) 216). — Darst. feiner Häutchen mittels der Pt-Farben der Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt, die auf Glas gestrichen und dann auf 400° erhitzt werden: G. T. BEILBY (*Proc. Roy. Soc.* **72**, 226; *C.-B.* **1903** II, 783). — Ueber das Platinieren von Glas s. noch ANONYMUS (*Dingl.* **271**, 528; *J. B.* **1889**, 2691). Darst. und Gebrauch: W. VON ULJANIN (*Wied. Ann.* **34**, 241; *J. B.* **1888**, 365). Darst. von platinierten gläsernen Röhrenspitzen und Porzellan-Tiegeln: H. DULLO (*J. prakt. Chem.* **78**, (1859) 367).

c) *Metallschichten durch Zerstäubung.* — [Vgl. hierzu die Abschnitte VI^b, B, g) [S. 81] und F, c, γ) [S. 107].] — Die Zerstäubung von Pt durch elektrische Entladung in der Leere benutzt zur Darst. von Spiegeln A. W. WRIGHT (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **13**, (1877) 52; *Dingl.* **225**, (1877) 402). Der günstigste Druck in der Entladungsröhre ist dabei 1.5 bis 1.75 mm. Man arbeitet in verd. H, da in Luft Oxydation erfolgt. [Einzelheiten im Original.] WRIGHT (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **14**, (1877) 171). Durch Kathodenzerstäubung entstehende Metallschichten: A. KUNDT (*Wied. Ann.* **27**, (1886) 59); B. DESSAU (*Wied. Ann.* **29**, (1886) 353). Apparatur zur Darst von dünnen Pt-Metallhäutchen durch kathodische Zerstäubung: J. PATTERSON (*Phil. Mag.* [6] **4**, (1902) 654). Darst. dünner Blättchen durch Verflüchtigung in der Leere: L. HOULLEVIGUE (*Compt. rend.* **149**, (1909) 1368; *C.-B.* **1910** I, 986).

D. *Kontaktkörper.* — Herst. platinierter Kontaktkörper mit äußerst dünner Platinschicht: M. NEUMANN (*D. R.-P.* 188503 (1906); *C.-B.* **1907** II, 1948; *D. R.-P.* 218725 (1908); *C.-B.* **1910** I, 875). Platinkontaktsubstanzen: W. MAJERT (*D. R.-P.* 134928 (1901); *C.-B.* **1902** II, 1022). Platinierung poröser Substanzen: C. WINKLER (*D. R.-P.* 4566 (1878); *J. Am. Chem. Soc.* **1**, (1879) 300). Kontaktkörper für Gasselbstzünder: W. BOEHM (*D. R.-P.* 104034 (1897); 104107 (1897); *C.-B.* **1899** II, 855, 856); R. BÖTTGER (*J. B. Physik. Ver.* **1878/79**, 13; *C.-B.* **1880**, 719); E. BRESLAUER (*D. R.-P.* 101688 (1898); *C.-B.* **1899** I, 1120); J. F. DUKE (*D. R.-P.* 91284 (1895); *C.-B.* **1897** II, 535); J. KLAUDY u. O. EFRÉM (*D. R.-P.* 113705 (1899); *C.-B.* **1900** II, 791); E. ORLOW (*J. russ. phys. Ges.* **40**, 796, *C.-B.* **1908** II, 1499); J. PERL u. Co. (*D. R.-P.* 104035 (1898); *C.-B.* **1899**, II, 855); SIEMENS u. HALSKE (*D. R.-P.* 203904 (1907); *C.-B.* **1908** II, 1756). — Darst. von Platinasbest: R. HARE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **20**, (1831) 160; *Dingl.* **44**, (1832) 231); von sehr wirksamem: H. N. WARREN

(*Pharm. J.* 53, 798; *C.-B.* 1894 I, 853). Pt auf Asbest zur Gewinnung von Metallabsorptionen: Gesellsch. f. Elektroosmose (*D. R.-P.* 252372 (1912); *C.-B.* 1912 II 1707). Platinieren von Kohle: J. Stenhouse (*J. Chem. Soc.* 8, (1855) 105; *Ann. Chim. Phys.* [3] 45, (1855) 496; *Ann.* 96, (1855) 36); von Kohlenelektroden: Figuier (*J. Pharm. Chim.* [4] 11, 280; *C.-B.* 1871, 561).

E. *Fein verteiltes Platin.* a) *Platinschwamm.* — Durch Glühen von $(NH_4)_2PtCl_6$. — Mattgrau, weich, porös, von der D. des dichten Pt, um so dichter, je heftiger er geglüht wurde. Durch Streichen mit einem harten Körper wird er zu metallglänzenden Blättchen. [Aeltere Angabe.] S. über die Darst. von Platinschwamm: R. Böttger (*Schw.* 68, 390; *J. techn. Chem.* 18, 237; *Pharm. C.-B.* 1833, 819); J. W. Döbereiner (*Schw.* 47, (1826) 119; *Phil. Mag.* [2] 2, (1827) 388; *Berz. J. B.* 7, (1828) 130; *Pogg.* 64, 94; *Ann.* 53, 145; *Pharm. C.-B.* 1845, 350); M. Faraday (*Phil. Trans.* 120, (1830) 56; *Proc. Roy. Soc.* 2, (1833) 388; *Pogg.* 18, (1830) 577; *Ann. Chim. Phys.* 45, (1830) 225); K. A. Hirschberg (*Dingl.* 94, (1844) 208); K. W. G. Kastner (*Kastn. Arch.* 20, (1830) 425; *Pharm. C.-B.* 1831, 275); J. N. Planiává (*Z. Physik* 5, (1829) 9; *J. techn. Chem.* 4, (1829) 121); G. Vulpius (*Arch. Pharm.* 205, (1875) 417; *J. Chem. Soc.* 29, (1876) 192).

b) *Platinschwarz oder Platinmohr.* — Ueber die Schreibweise „der Platinmohr" und nicht „das Platimoor" vgl. B. Gerdes (*Chem. Ztg.* 22, (1898) 57). — Diese Form des Pt mit ihren auffallenden Wrkgg. auf O und brennbare Körper wurde von E. Davy entdeckt und von Liebig als fein verteiltes Pt erkannt. Jörgensen.

α) *Darstellung.* — 1. Bildet sich auf einer Scheibe aus *Platinmetall*, die gegenüber einer Cu-Scheibe unter einer Glocke in Luft oder N zur vollen Rotglut erhitzt wird. Blondlot (*Compt. rend.* 102, 210; *J. B.* 1886, 445). — 2. Man entzieht den *Legierungen* des Pt mit Zink, Descotils (*Ann. Chim.* 65, (1807)), W. Döbereiner (*Ann.* 14, (1835) 17; 17, (1836) 67; s. a. *Schw.* 66, (1832) 298; *Berz. J. B.* 13, (1834) 107, 142), mit Cu und Zink, Gmelin, mit Kalium, Berzelius, das zweite Metall durch Säuren, die das Pt nicht angreifen, und reinigt das ungelöst bleibende schwarze Pulver hier wie bei anderer Darst. durch Auskochen mit HNO_3, KOH und Wasser. Döbereiner. — *Aus Platinsalzen.* — 3. Man fällt das Pt aus seinen Lsgg. durch Zink, Döbereiner, Liebig, Eisen, C. Brunner (*Mitth. Naturf. Ges. Bern* 1858, 83; *Pogg.* 105, 496; *Ann.* 109, 258; *Dingl.* 150 376; *J. B.* 1858, 209), oder durch ein Gemenge von $FeSO_4$ mit NaOH. Hempel (*Ann.* 107, 97; *J. B.* 1858, 190). Beim Fällen mit Zn muß die Lsg. des $PtCl_4$ freie HCl enthalten. Aus neutraler Lsg. fällt Zn das Pt in grauen zusammenhängenden Stücken. Liebig. Als Fe dient das aus FeC_2O_4 durch Glühen und Reduzieren in H bereitete. Brunner. — 4. Man reduziert eine verd. Pt-Lsg. mit Kaliumformiat, A. Tribe (*J. Chem. Soc.* [2] 12, (1874) 418); Natriumformiat, Göbel, W. Döbereiner (*Pogg.* 28, (1833) 181); Natriumtartrat, Cooper (*Quart. J. Sc.* 5, (1818) 120); bei Siedhitze durch Ammoniumtartrat, KOH oder CaO, R. Phillips (*Phil. Mag.* [3] 2, (1833) 94), durch Seignettesalz, Böttger (*J. B. Physik. Ver.*; *Pharm. C.-H.* 18, 218; *C.-B.* 1877, 576), durch Alkohol, Davy, Zucker, Döbereiner, oder durch andere organische Verbb. — *Aus Platisulfid.* — 5. Man läßt feuchtes frisch gefälltes PtS_2 sich an der Luft oxydieren. W. Döbereiner (*Schw.* 54, (1828) 114). — 6. Man kocht (aus der Lsg. von $PtCl_4$ gefälltes) PtS_2 mit HNO_3 und versetzt die Lsg. mit gleichviel A., wodurch in der Kälte nach mehreren Tagen, beim Erhitzen sogleich Platinmohr niederfällt. E. Davy (*Phil. Trans.* 110, (1820) 108; *Schw.* 31, (1820) 340). Der Nd. entwickelt beim Erhitzen N_2O_3, außer wenn er mit KOH und W. ausgekocht wurde. Liebig (*Pogg.* 17, (1829) 102). — 7. Man reduziert *Platochlorid* mit A., Zeise (*Pogg.* 9, (1827) 632); versetzt das $PtCl_2$ mit überschüssiger KOH bis zur Lsg. und hierauf h. mit Alkohol. Liebig. — 8. Aus sehr verd. *Platichlorid*-Lsg. fällt Pt bei der Elektrolyse, vornehmlich aus den unl. Doppel-

chloriden. C. LUCKOW (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 14). — 9. Man fällt ein Gemenge von $PtCl_4$ und $FeCl_3$ durch NH_3, reduziert den gewaschenen und getrockneten Nd. in der Glühhitze durch H und zieht das Fe durch HCl aus. BERZELIUS. — 10. Man fällt eine wss. 0.5 g $PtCl_4$ in 10 ccm enthaltende Lsg. von H_2PtCl_6 durch überschüssige käufliche Al-Folie und gibt nach der sehr schnellen und viel Wärme entwickelnden Rk. zum Lösen des überschüssigen Al genügend konz. HCl hinzu. Danach sieht die Lsg. gleichmäßig schwarz aus, wie eine konz. kolloide Pt-Lsg. Auf der Oberfläche der Fl. findet sich oft an den Wänden des Gefäßes ein Platinspiegel. Um das Schwarz zum Absetzen zu bringen, was sonst sehr lange Zeit dauert, erhitzt man einige Stunden auf dem Dampfbad. Die gewöhnlich (wohl infolge der Ggw. von Fe im Al) gelbe, über den ganz kleinen Flocken stehende Fl. wird durch Dekantieren entfernt, das Schwarz zur Entfernung aller metallischen Verunreinigungen zweimal mit frischen Mengen konz. HCl eine Stunde lang auf 100° erhitzt, mit destilliertem W. bis zum Verschwinden der Cl-Rk. gewaschen, mit destilliertem W. in einen kleinen Becher gespült, absetzen gelassen, vom überstehenden W. durch Dekantieren oder Absaugen mit einer Pipette befreit und endlich in der Leere über H_2SO_4 getrocknet. Bei Verwendung von käuflichem Al-Bronzepulver ist das Schwarz mit einem dunkelbraunen amorphen Pulver (das spez. viel leichter und anscheinend eine Mischung von organischer Substanz und amorphem SiO_2 ist) verunreinigt. Auch Mg oder Fe geben mit H_2PtCl_6-Lsg. fein verteilte Ndd. von Platinschwarz. Doch ist die Einw. nicht so heftig wie mit Al. Auch sind die Prodd. dichter und mehr cohärierend. Das mit Fe dargestellte Prod. war stark mit C verunreinigt, trotz Anwendung eines sogenannten reinen Eisens. F. A. MC DERMOTT (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, (1910) 337). — 11. Man fällt $PtCl_4$-Lsg. mit Zn, wäscht durch Dekantieren mit HCl und mit destilliertem W., bringt aufs Filter, wäscht mit W. völlig chlorfrei und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur. J. H. KASTLE u. E. ELVOVE (*Am. Chem. J.* **31**, (1904) 633). — 12. Ein nur wenig aktives Schwarz erhält man, wenn man $PtCl_4$ mit Glycerin kocht, wodurch die Fl. dunkelrot wird, und nach einigen Augenblicken einen schwarzen Nd. abscheidet, der sich zu Boden setzt, gewaschen und getrocknet wird. Zur Darst. eines aktiveren Prod. schüttelt man Lsgg. von 15 ccm Glycerin (25° bis 27° Bé.) und 10 ccm KOH (D. 1.08) miteinander, erhitzt bis zum beginnenden Kochen, tropft 3 bis 5 ccm $PtCl_4$-Lsg. (verd. wie das Laboratoriumsreagens) ein, kocht einige Minuten weiter, bis sich das ausgefällte Pt zu Boden gesetzt hat, dekantiert und wäscht, indem man zunächst mit HCl und dann mit W. kocht. Man kann auch andre Mengenverhältnisse nehmen; aber die angegebenen haben den Vorteil, daß kein Platinspiegel gebildet wird, und das Metall sich schnell zu Boden setzt. Bei Anwendung von überschüssigem KOH ist die B. eines Spiegels ausgesprochen, besonders wenn man vorsichtig im Reagensglas erhitzt. M. R. ZDRAWKOWITCH (*Bull. soc. chim.* [2] **25**, (1876) 198; *Ann.* **181**, (1876) 192; *Ber.* **9**, (1876) 443). — 13. Man löst 50 g $PtCl_4$ in wenig W. (50 bis 60 ccm), versetzt mit 70 ccm 40 bis 45 %ig. Formaldehyd, löst allmählich und unter guter Kühlung in 50 ccm NaOH (50 g), filtriert nach 12 Stdn. vom ausgeschiedenen schwarzen Metall ab und wäscht die Salze (NaCl und Natriumformiat) aus, bis etwas von dem schwarzen Nd. [kolloid; vgl. dort] in Lsg. geht. Der abgesaugte schwarze Schlamm absorbiert noch feucht auf dem Filter lebhaft O. Die Temp. steigt auf 36° bis 40° und unter mehrstündigem Knistern brechen kleine Gasblasen an verschiedenen Stellen hervor. Die erhaltene poröse M. wird völlig frei von NaCl gewaschen, abgepreßt und über H_2SO_4 getrocknet. O. LOEW (*Ber.* **23**, (1890) 289). [Dieselbe Vorschrift bei O. LOEW u. K. ASŌ (*Bull. Coll. Agric. Tokyo* 7, 1; *C.-B.* **1906** II, 492).] Bei dieser Darst. wird nach Zugabe des Alkalis zum klaren Gemisch von $PtCl_4$ und Formaldehyd die ganze Fl. allmählich dunkel bis tiefschwarz und setzt sich nur sehr langsam ab, schneller beim Durchleiten von O. Die dem Luftzutritt ausgesetzte Oberfläche wird (durch Einw. des O der Luft) zu einer zusammenhängenden metallischen Haut, die zuweilen zerreißt und schwer niederfällt, worauf sich eine neue Haut bildet usw., sodaß schließlich das fein verteilte schwarze Pulver von größeren dünnen metallischen Platinblättchen durchsetzt ist. Bei Zusatz von wenig Alkali wurde bisweilen keine Dunkelfärbung bemerkt, und erst nach Tagen schied die klare Lsg. völlig metallische Platinhaut

ab, frei von schwarzem Pulver. Bei Zugabe von großem Alkaliüberschuß fällt das gesamte Pt sofort als tiefschwarzes, von metallischen Blättchen freies, aber weniger fein verteiltes Pulver aus. Wird die tiefschwarze Pt-Fl., die 3 Wochen in H gestanden hat und nicht mehr viel Pt enthält, im Scheidetrichter mit Ae. geschüttelt, so setzt sich das gesamte Pt augenblicklich als scharf abgegrenzte Haut zwischen Ae. und wss. Fl. ab, die beide hell und völlig klar sind. Auch beim Kochen mit HCl wird die schwarze Lsg. klar, indem das Pt gelöst wird. Ferner scheidet Essigsäure aus der schwarzen Lsg. Pt ab. L. WÖHLER (*Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Pt, Habilitationsschrift, Karlsruhe* **1901**, 30). Von nach LOEW dargestelltem Schwarz geht beim Einleiten von H (bei katalytischen Hydrierungen) oft etwas Pt als Organosol in den Ae. Zur Beseitigung muß man die äth. Lsg. wiederholt abdampfen, oder die Fällung durch Schütteln mit Na_2SO_4 erzielen. R. WILLSTÄTTER u. E. W. MAYER (*Ber.* **41**, (1908) 1477). Nach LOEW dargestelltes Platinschwarz läßt sich schnell auswaschen, wenn man nach der Fällung die alkal. Fl. etwa eine Viertelstunde auf 50° erwärmt. Darauf wäscht man durch Dekantieren mit W. in einem hohen Zylinder, bis die Cl-Rk. verschwindet und das Pt eine kolloide Lsg. zu bilden beginnt, saugt auf der Pumpe ab und bringt, ohne erst der von LOEW beschriebenen Einw. des O der Luft auszusetzen, in den Vakuumexsikkator. WILLSTÄTTER u. D. HATT (*Ber.* **45**, (1912) 1472). — 14. Von HNO_3 freies $PtCl_4$ liefert beim Erwärmen von 4 T. mit 10 bis 12 T. Na_2CO_3-Kristallen und 1 T. Zucker einen H entzündenden Platinmohr. DÖBEREINER. [Noch andere Vorschriften dieses Forschers s. *Schw.* **38**, (1823) 322; **63**, (1831) 476.] — 15. Man löst 100 g H_2PtCl_6 in etwa 2 l destilliertem W., kocht, neutralisiert mit Na_2CO_3, schüttet die sd. Lsg. in eine ebenfalls sd. Lsg. von etwa 100 g Natriumformiat in 2 oder 3 l W., kocht das gefällte Pt acht- oder zehnmal mit dest. W. (Auskochen mit verd. Säuren und Alkalien ist nicht zu empfehlen), dekantiert, befreit möglichst von W. und trocknet im Dampfbad bei 100° oder bei gewöhnlicher Temp. über $CaCl_2$. L. MOND, W. RAMSAY u. J. SHIELDS (*Phil. Trans.* [A] **186**, (1895) 657; *Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 29). — *Aus Doppelchloriden.* — 16. Man reduziert $(NH_4)_2PtCl_6$ bei etwas über 100° durch H, wobei sich HCl in großen Mengen entwickelt und ein schwarzes Pulver, ein inniges Gemenge von sehr fein verteiltem Pt und NH_4Cl, hinterbleibt, wirft dieses in Chlorwasser, wiederholt diese Behandlung, durch die sehr lebhafte Effervescenz mit Entw. von N hervorgerufen wird, mehrfach, wäscht mit h. W. bis zum Verschwinden der sauren Rk. und trocknet in der Leere, erst in der Kälte, dann bei Wasserbad-Temp. Das schwarze Pulver enthält weder H_2O noch NH_4Cl und verändert beim Erhitzen in der Leere auf 360° nicht sein Gewicht. L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, (1894) 451). — 17. Man reduziert K_2PtCl_6 mit H, wäscht mit W. zur Entfernung des KCl aus und trocknet den Rückstand bei nicht mehr als 105°. J. LAWRENCE-SMITH (*Am. Chemist* **2**, 291; *J. Chem. Soc.* **25**, 790; *C.-B.* **1872**, 273). — 18. Man setzt K_2PtCl_6 im Gemenge mit alkoh. KOH der Einw. des Sonnenlichts aus. W. DÖBEREINER (*Ann.* **2**, (1832) 1). — 19. Man zers. Na_2PtCl_6 durch Ameisensäure. A. GERHARDT (*N. Jahrb. Miner.* **1887**, 267; *C.-B.* **1887**, 1443). — 20. Alkoh. oder äth. Lsgg. von *Platibromid* scheiden beim Erwärmen Platinmohr ab. W. HALBERSTADT (*Ber.* **17**, (1884) 2963).

β) *Eigenschaften.* — [Katalytische Wrkgg., Occlusions- und Absorptionserscheinungen, Kontaktzündung von Gasen und chemisches Verhalten s. unter VI^b. bei den betreffenden Abschnitten.] — Mattschwarzes zartes abfärbendes Pulver. DAVY. Nach (4) grauschwarzes Pulver. TRIBE. Nach (10) gleichmäßig mattschwarzes Prod., das sich zwischen den Fingern zu einem völlig unfühlbaren Pulver zerreiben läßt. MC DERMOTT. Nach (15) sehr feines schwarzes Pulver, das sich wie gefälltes SiO_2 umschütten läßt und vor Fett und flüchtigen Stoffen sorgfältig geschützt werden muß. MOND, RAMSAY u. SHIELDS. Ueber die Farbe von Platinschwarz vgl. a. J. P. CHARLTON (*Ann. Phil.* **18**, (1821) 182, 337; *Schw.* **33**, (1821) 240, 253; *Dingl.* **7**, (1822) 350). Geruchlos, körnig und rauh anzufühlen. D. 15.78 bis 16.32 und 17.57. LIEBIG. $D._4^{25}$ 21.5. MOND, RAMSAY u. SHIELDS. Erhält durch Drücken Metallglanz und weiße Farbe. LIEBIG. Aus Natrium-

platinat durch Ameisensäure gefällter Mohr ist sehr feinblättrig. DÖBEREINER. Nach (10) dargestellter, katalytisch anscheinend sehr wirksamer Mohr verliert beim Erhitzen auf Rotglut etwa 1.2 % an Gew. (wohl C aus dem Al); geht dabei nicht in schwammiges Platingrau über (was mit Zn dargestellter tut), sondern ändert die Farbe nur ganz wenig, wenn er auch etwas mehr kohärent wird. Mc DERMOTT. Platinmohr wird bei hohen Tempp. allmählich in eine dichtere und katalytisch unwirksamere Modifikation übergeführt. K. VON KÖPPEN (*Bildungsgeschwindigkeit u. Dissoz. von SO_3 bei Anwesenheit v. Pt, Dissert., Braunschweig* (*Halle a. S.*) **1903**, 17). Agglomeriert sich durch Einw. von H wie Palladiumschwarz, doch nicht ebenso schnell. TRIBE. Erhitzen erhöht die Aktivität von Platinschwarz, das in Ggw. eines Accelerators wirkt. Auf 300° erhitztes ist, verglichen mit gar nicht und bis auf Rotglut erhitztem, bei weitem am meisten aktiv. KASTLE u. ELVOVE (*a. a. O.*, 635). — Gef. in nach (10) dargestelltem 96.5 % Platin. Mc DERMOTT. Gef. in mit Zn ausgefälltem bei Anwendung von Zinkstaub und Waschen mit verd. HCl 85.5 % Pt, ebenso nach 12 stündigem Stehen unter HNO_3 89.45 Pt, durch Fällung mit reinem Stangenzink und Waschen mit verd. HCl 90.46 Pt, durch Fällung mit Feilspänen von Kahlbaums reinem Stangenzink und Waschen mit Säure 86.42 Pt. Die metallischen Verunreinigungen bestanden im wesentlichen aus Zn, das sich durch Waschen aus dem von ihm gefällten Platinschwarz anscheinend nicht völlig entfernen läßt. KASTLE u. ELVOVE (*a. a. O.*, 638).

c) *Platiniertes Platinblech.* — Man breitet auf der Oberfläche des Pt eine dünne sehr homogene Schicht einer klaren Fl. von in W. aufgeschwemmtem $(NH_4)_2PtCl_6$ aus, läßt trocknen und kalziniert vorsichtig in der Flamme. Die Operation wird je nach der Dicke der gewünschten Schicht wiederholt. G. MAGNUS (*Ann. Chim. Phys.* [4] **6**, (1865) 146). — Man kocht das Pt mit HNO_3, taucht unabgetrocknet in $PtCl_4$-Lsg., verbindet 5 Minuten mit dem negativen Pol einer Grove'schen Säule von 2 Elementen, deren positiver Pol mit einer zweiten in die Lsg. tauchenden Pt-Platte verbunden ist, und trocknet. Oder man legt das Pt-Blech in verd. einige Tropfen $PtCl_4$ enthaltende H_2SO_4, in der sich ein mit derselben Säure gefüllter poröser Thonzylinder befindet, und bringt in diesen einen mit dem Pt-Blech verbundenen amalgamierten Zn-Streifen. Nach dem Glühen sind die Bleche nicht mehr so wirksam. A. SMEE (*Ann. Phil.* **16**, (1840) 315; *Phil. Mag.* [3] **16**, (1840) 319); J. C. POGGENDORFF (*Pogg.* **61**, (1844) 593). S. a. SMEE (*Polyt. Notizbl.* **1856**, Nr. 21; *Dingl.* **142**, (1856) 157; *C.-B.* **1857**, 96). Zur elektrolytischen Abscheidung von Platinmohr ist ein Zusatz von Bleiacetat zum Elektrolyten sehr günstig (1 T. $PtCl_4$, 30 T. W. und so viel Bleiacetat, daß auf 4000 T. W. 1 T. kommt). O. LUMMER u. F. KURLBAUM (*Verh. d. physik. Ges.*, **14**, (1895) 66). Die merkwürdige Verschiedenheit, mit der die eine Lsg. von $PtCl_4$ schlecht, die andre gut platiniert, ist wohl darauf zurückzuführen, daß die letztere geeignete Verunreinigungen eines anderen Metalls (Zn, Cu, Pb) enthält. F. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **60**, (1897) 315). Zur Platinierung von Pt empfiehlt K. JABŁCZYŃSKI (*Anz. Akad. Krakau* **1908**, 398; *Abh. Krakauer Akad.* [A] **48**, (1908) 75; *Z. physik. Chem.* **64**, (1908) 749; *Dissert., Freiburg* (*Schweiz*) **1908**) eine 0.3 %ig. Lsg. von käuflichem $PtCl_4$ unter Zusatz von 3 bis 5 ccm Ameisensäure auf je 100 ccm der Lsg. Ohne Zusatz der Ameisensäure fällt der Ueberzug immer grau aus. Zwischen Platinschwarz und blankem Pt läßt sich jede Uebergangsstufe herstellen: Die Farbe und Oberflächengröße der Platinierung sind abhängig von der Glüh-Temp. Um eine beliebige Oberfläche zu erhalten, erhitzt man das zuvor schwarz platinierte Blech in einem elektrisch geheizten Ofen. W. GEIBEL (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 817).

F. *Kolloides Platin.* a) *Darstellung der einzelnen Sole.* [Die besonderen Eigenschaften der erhaltenen Prodd. werden hier jeweilig gleich mit angegeben; allgemeine Eigenschaften siehe unter b) (S. 66 u. 67).]

α) *Durch elektrische Zerstäubung.* *α*[1]) *In Wasser.* — 1. Ein elektrischer Lichtbogen zwischen Platindrähten unter W. zerstäubt das Metall

zu einer äußerst feinen Suspension, sodaß eine tiefdunkle Fl. entsteht, die durch das Filter geht und sich oft wochenlang nicht klärt. G. BREDIG (*Z. Elektrochem.* **14**, (1898) 514). — 2. Man bildet in einer 100 bis 150 ccm fassenden mit CO_2-freiem dest. W. („Leitfähigkeitswasser" von der spez. Leitfähigkeit 2×10^{-6} [auf die Notwendigkeit der völligen Reinheit des W. für die Erzielung haltbarer Lsgg. weist ebenfalls hin E. MÜLLER (*Ann. Phys.* [4] **24**, (1907) 4)]) gefüllten und von außen durch gestoßenes Eis geschützten Schale unterhalb des Wasserspiegels zwischen Platindrähten von 1 mm Durchmesser einen möglichst ruhigen elektrischen Lichtbogen durch etwa 8 bis 12 Amp. und 30 bis 40 Volt. Vorteilhaft scheint eine überschüssige Primärspannung von etwa 110 Volt. Wenn die Färbung der Fl. (deren Verunreinigung und Erwärmung man vermeiden muß) so dunkel geworden ist, daß man die Elektroden im Lichtbogen nur noch schwer erkennen kann, unterbricht man den Vers. und filtriert durch ein Faltenfilter von den zahlreichen gröberen Platinpartikeln ab. Dasselbe Filter darf man nicht zu lange benutzen, da es sonst durch Verstopfung der Poren nur noch reines W. durchläßt. So erhält man eine tiefschwarze, völlig klare, monatelang haltbare Fl., die man von Zeit zu Zeit vorteilhaft filtriert, da sich zuweilen Flocken absetzen. U. Mk. sind gleich nach dem Filtrieren keine heterogenen Teilchen zu erkennen, die also bestimmt kleiner als die Lichtwellenlängen sind. Die heterogene Struktur wird jedoch durch die vorhandene polarisierte Fluoreszenz gezeigt. Die Anzahl l, die 1 g-Atom Pt gelöst enthält, sind (in 10 Verss.) 2600, 4200, 3600, 1300, 1600, 2500, 2500, 2000, 2200, 2000. (Diese Konz.-Angaben können bis zu 30% zu klein sein.) BREDIG u. R. MÜLLER VON BERNECK (*Z. physik. Chem.* **31**, (1899) 272). S. a. BREDIG (*Anorganische Fermente, Leipzig* **1901**, 30). — 3. Man läßt den Bogen bei etwa 6 Amp. und 30 Volt überspringen. Bei solchen geringeren Stromstärken ist die Ausbeute eine bessere. Die größte erhaltene Pt-Konz. beträgt 70%. Auch sind die so dargestellten Lsgg. wirksamer und haltbarer. Die Reinheit des W. ist von großer Bedeutung. Elektrolyte vermindern die Wirksamkeit der Lsgg. bedeutend; schon Aufbewahren in Thüringer Glas, wegen dessen größerer Löslichkeit. Selbst bei Fernhaltung aller Verunreinigungen aber streben die Lsgg. langsam der Erreichung des Gleichgewichts, dem nicht kolloiden Zustand, zu. Die Aenderung beträgt in 3 Wochen in günstigen Fällen nur 13 bis 18% (ausgedrückt in Abnahme der Aktivität), in ungünstigen Fällen bis 50%. Manche Lsgg. fangen nach 3 Wochen schon an auszuflocken. C. ERNST (*Z. physik. Chem.* **37**, (1901) 451).

α^2) *In organischen Medien.* — 1. Bei der elektrischen Dispersionsmethode in organischen Medien ist die oszillatorische Entladung der des Gleichstromlichtbogens außerordentlich überlegen, indem der C-Gehalt des erhaltenen Sols nach der ersten Methode 1.2%, nach der zweiten (nach K. DEGEN (*Beiträge z. Kenntn. kolloid. Metall-Lsgg., Dissert., Greifswald* **1903**)) 72.8% beträgt. THE SVEDBERG (*Die Methoden zur Herst. kolloid. Lsgg. anorgan. Stoffe, Dresden* **1909**, 463). Durch Zerstäubung von Pt in A. als Dispersionsmittel entsteht eine kolloide Lsg. (Die disperse Phase enthielt 27% Pt, 73% C.) DEGEN. — 2. Bei Zimmertemp. liefert Pt stabile elektrische Metallzerstäubungen in Amylacetat, Aethylacetat, Amylalkohol, Isobutylalkohol, Aceton, n-Propylalkohol und W., instabile dagegen in Aethyläther, Chloroform, Aethyl- und Methylalkohol. Die [im Original angegebenen] Dielektrizitätskonstanten für diese Fll. zeigen, daß die Perrin'sche Theorie der Kolloide mit der Erfahrung nicht übereinstimmt. Selbst bei einstündigem Erhitzen auf 125° koagulieren von den so dargestellten Solen weder das mit Aethylacetat noch das mit Normalpropylalkohol. THE SVEDBERG (*Z. Chem. Ind. Koll.* **1**, (1906/07) 162). Bei dieser Darst. zerstäuben in Aethyläther als Medium bei einer effektiven Stromstärke von 1.00 Amp. in 4 Minuten 0.0046 g, 1.30 Amp. in 2 Minuten [solange auch die folgenden] 0.0038 g, 1.50 Amp. 0.0065 g, 1.60 Amp. 0.0077 g, 1.75 Amp. 0.0107 g. Auf die Zers. des Mediums wirkt Pt nur wenig ein. SVEDBERG (*a. a. O.*, 259). Durch Zerstäubung mit dem sehr hohen Potential des elektrischen Funkens erhaltenes im durchgehenden Licht braunschwarzes, im reflektierten schwarzes Platinisobutylalkosol ist von unbegrenzter Stabilität. THE SVEDBERG (*Ber.* **39**, (1906) 1712). Der kritische Punkt des Platinäthylätherosols (der Punkt, bei dem die Koagulation erfolgt) liegt

bei etwa —8°. Bei Zugabe von verschiedenen Substanzen zu reinem als Zerstäubungsmedium dienenden Ae. liegen die kritischen Punkte bei Zusätzen von %: 0.385 H_2O bei +22.2°, 1 n./2 Benzoesäure —6.0°, 2.4 Aethylmalonat —2.0°, Lsg. mit NaOH gesättigt —1.5°, 10n./20 J-Lsg. —10.0°, 0.062 $HgCl_2$ —3.5° bzw. —4.0°, 1 gesättigte H_2O_2-Lsg. —9.5° bzw. —3.5° (für Ae. von den kritischen Tempp. —38° und —5.5°), 1 Isobutylalkohol +26.0°, 1 A. +10.0°, 2 Bzl. —22.0°, 2 Chloroform —32°, 5 Amyläther —45°, 2 Pentan —45°. [Zahlen für die Einw. der Konz. des Zusatzes (H_2O_2, A., Benzoesäure) und der Konz. der kolloiden Lsg. auf die Lage des kritischen Punktes im Original.] THE SVEDBERG (*Z. Chem. Ind. Koll.* **2**, (1907/08) 144). Die „kritische Temp." des Platinäthylätherosols wurde auch auf mkr. Wege nachgewiesen von THE SVEDBERG u. K. INOUYE (*Z. Chem. Ind. Koll.* **9**, (1911) 154). — 3. Außerordentlich stabile kolloide Lsg. auch durch Zerstäubung von Pt in Aethylmalonat. E. F. BURTON (*Phil. Mag.* [6] **11**, (1906) 442). — 4. Beim elektrischen Zerstäuben von Pt in A. erhält man meist wenig stabile, bisweilen aber ziemlich stabile Alkosole. In letzteren wandert das Pt zur Kathode. Auch in Chloroform wurden beim Zerstäuben von Pt Sole erhalten, die stabil genug waren, um zu mehrstündigen, ja mehrtägigen Verss. zu dienen. Auch hier wandert das Pt zur Kathode. [Theoretisches im Original.] J. BILLITZER (*Z. Chem. Ind. Koll.* **1**, (1906/07) 226).

β) Durch Reduktion mit Hydrazinhydrat. *β[1]) Ohne Schutzkomponente.* — Man versetzt eine mit frisch dest. W. angesetzte Lsg. von 1 g $PtCl_4$ (etwa 1:1500) in einem reinen Becherglas bei gewöhnlicher Temp. unter Umrühren mit wenigen Tropfen von stark verd. Hydrazinhydrat-Lsg. (Hydrazinchlorhydrat und H_3PO_2 reagieren nicht) und gießt die dunkel gewordene Lsg. sofort in den Dialysator oder einen Pergamentpapiersack, der vorher längere Zeit in dest. W. gelegen hat. — Im durchfallenden Licht völlig klare, je nach der Konz. schwarze bis braune Fl. Zers. sich durch Licht allmählich unter Abscheidung von sehr fein verteiltem Pt. Verträgt auch längeres Erhitzen nicht und ist sehr empfindlich gegen Elektrolyte. Festes Hydrosol konnte nicht dargestellt werden. A. GUTBIER (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 352).

β[2]) Mit Schutzkomponenten. *β[2, a]) Mit Gummi arabicum.* — Man versetzt eine verd. $PtCl_4$-Lsg. (am besten 1:1000) mit dem gleichen Vol. einer vorher 3 Stdn. auf 95° erhitzten Lsg. von Gummi arabicum (1:100), dann mit einigen Tropfen einer verd. wss. Hydrazinhydrat-Lsg. (1:2000), wobei sich die Lsg. schon bei gewöhnlicher Temp. braun färbt, und dialysiert, wenn die Farbe sich auf Zusatz weiteren Hydrazins nicht mehr ändert. Man kann durch Papier ohne Zers. filtrieren und sogar bis zu einem gewissen Grade durch Eindampfen auf dem Wasserbad konz. — Aeußerst beständige kolloide Lsg. Gibt beim Einengen im Vakuumexsikkator über konz. H_2SO_4 ein festes Hydrosol, das sich in lauwarmem W. wieder völlig auflöst. Beim Einengen durch zu starkes Eindampfen scheidet sich etwas Pt aus. Die von diesem abfiltrierte Lsg. ist unveränderlich. Wird in Lsg. durch Licht nicht zers., ist aber gegen Elektrolyte ziemlich stark empfindlich: Beim Schütteln mit $BaSO_4$ und Tierkohle wird der kolloide Zustand zerstört. — Gef. in 0.3837 g des aus dem wss. Hydrosol mit festem NH_4Cl ausgefällten Nd. 0.3838 g Pt. Es handelt sich also wirklich um kolloides Platin. G. HOFMEIER (*Ueb. anorg. Kryptoide und Kolloide, Dissert., Erlangen* **1904**, 38); GUTBIER u. HOFMEIER (*J. prakt. Chem.* [2] **71**, (1905) 359).

β[2, b]) Mit Lysalbin- oder Protalbinsäure. — Protalbinsaures oder lysalbinsaures Na liefert mit Salzen der Platinmetalle im wesentlichen nur die kolloiden Hydroxyde der Metalle, nicht die kolloiden Metalle selbst. KALLE u. Co. (*D. R.-P.* 157172 (1903)). — 1. Man löst 1 T. protalbin- oder lysalbinsaures Na in 30 T. W., versetzt mit etwas mehr NaOH als zur Bindung des Cl im H_2PtCl_6 nötig ist, gibt konz. wss. H_2PtCl_6-Lsg. (2 g Salz) unter Rühren oder Schütteln allmählich hinzu (mehr oder weniger, je nachdem man Präparate mit viel oder wenig Pt erhalten will), reduziert die rotbraune klare Lsg. durch Hydrazinhydrat, wobei die Lsg. aufschäumt und man die Rk. durch Erhitzen auf 30° bis 40° etwas be-

schleunigen kann, läßt 24 Stdn. stehen, dialysiert die völlig schwarze undurchsichtige Lsg. gegen W., wenn die schwarze Lsg. beim Versetzen mit einem Tropfen Hydrazinhydrat und Erwärmen keine Gasentwicklung mehr gibt, also völlige Reduktion eingetreten ist, konz. auf dem Wasserbade bei mäßiger Wärme und bringt in der Leere zur Trockne. Schwarze stark glänzende spröde Lamellen. W. löst leicht und völlig zu einer schwarzen undurchsichtigen Fl., die in dünner Schicht im durchfallenden Licht klar schwarzbraun ist. Diese, beim Erwärmen noch gesteigerte Löslichkeit, bleibt dem festen Präparat dauernd erhalten und geht selbst beim Erhitzen in trocknem Zustand in der Leere auf 100° nicht verloren. Die Lsg. ist gegen Neutralsalze selbst in der Wärme beständig, wird aber durch Säuren als schwarze, kolloides Pt neben freier Protalbin- oder Lysalbinsäure enthaltende Flocken gefällt. Beim Lösen in W. und vorsichtigen Versetzen mit Essigsäure fällt ein schwarzer flockiger, feucht in verd. wss. Alkalien mit den ursprünglichen Eigenschaften ll. Nd., der im Exsikkator zu spröden Körnern von Farbe und Glanz der Pechkohle eintrocknet und sich bei gelindem Erwärmen mit sehr verd. NaOH wieder kolloid löst. Ist nach einjähriger (α) oder mehrtägiger (β) Aufbewahrung jedoch größtenteils unl. in Alkalien. 0.15%ige Lsg. des Präparats β [siehe unten die Analysen] gibt mit HCl eine feine schwarze quantitative Fällung, die sich auf Zusatz von NaOH wieder mit der ursprünglichen Farbe löst. Trotz viermaliger Wiederholung von Fällung und Lsg. bildet sich kein Gel. Beim Vermischen mit dem fünffachen Vol. von 10%ig. NaCl-Lsg. tritt weder in der Kälte noch beim Kochen Fällung ein. Auch nach dem Versetzen mit dem fünffachen Vol. gesättigter NaCl-Lsg. bleibt die Fl. in der Kälte unverändert, während beim Erhitzen das Hydrosol als schwarzer flockiger Nd. abgeschieden wird. Ebenso ist eine 10%ige wss. Na_2HPO_4-Lsg. (4 Vol.) gegen die Pt-Lsg. (1 Vol.) in der Kälte und beim Kochen wirkungslos. Mit dem fünffachen Vol. von 10%ig. $CaCl_2$-Lsg. bleibt die Lsg. ebenfalls in der Kälte unverändert; beim beginnenden Kochen tritt Fällung ein. KALLE u. Co.; C. PAAL u. C. AMBERGER (*Ber.* **37**, (1904) 126 [I]; *J. prakt. Chem.* [2] **71**, (1904) 358 [II]). Die Präparate enthalten bis zu 80% Platin. KALLE u. Co. Gef. (getrocknet bei 100° in der Leere, wodurch die Löslichkeit in W. und die sonstigen Eigenschaften nicht verändert werden) α: 24.77% Pt u. 11.07 Na für ein Präparat, das sofort nach der Reduktion mit Hydrazin dialysiert war; β: 50.08 Pt u. 3.55 Na (mit fünfstündigem Stehen vor der Dialyse); in dem mit Essigsäure gefällten Prod. aus (α) 59.59%, (β) 73.35% Platin. PAAL u. AMBERGER (I; II). Gef. bei Anwendung von 1.25 g lysalbinsaurem Na in 40 ccm W. 2.5 g NaOH und 5 g H_2PtCl_6, in je 20 ccm W. gelöst: 64.06% Pt, 3.13 Na (ber. 66.6% Pt); bei 1 T. lysalbinsaurem Na auf 3 T. Pt (6 T. H_2PtCl_6): 71.4% Pt, 3.38 Na (ber. 75 Pt); bei Anwendung von 4 g H_2PtCl_6 auf 0.5 g protalbinsaures Na: 78.15% Pt (ber. 80), 1.95 Natrium. PAAL u. AMBERGER (I, 130). — 2. Man löst 2 g lysalbinsaures Na in der 30-fachen Menge W., gibt etwas mehr als die zur Zers. des $PtCl_4$ nötige Menge NaOH und hierauf 3.6 g $PtCl_4$ (= 2 g Pt) in konz. wss. Lsg. hinzu, reduziert völlig durch Hydrazinhydrat (Einwirkungsdauer 5 Stunden), entfernt den größten Teil der anorganischen Beimengungen durch Dialyse, versetzt die filtrierte kolloide Lsg. mit Essigsäure, solange noch Fällung eines schwarzen feinflockigen Nd. stattfindet, befreit durch Waschen auf dem Filter von Mutterlauge, suspendiert die Fällung von freier Lysalbinsäure und kolloidem Pt in W., löst durch etwas NaOH, dialysiert nochmals zur Entfernung des überschüssigen NaOH und bringt durch vorsichtiges Einengen auf dem Wasserbade und schließlich im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 zur Trockne. Schwarz, spröde, schwach glänzend. Langsam l. in k., völlig l. in w. W. Gef. 65.45% Pt, 4.28 Natrium. PAAL u. AMBERGER (I, 129; II). — 3. Die direkte Darst. sehr hochprozentiger Präparate von kolloidem Pt [s. unten die Analysen] gelingt bei Anwendung von protalbinsaurem Alkali noch leichter als bei Anw. des lysalbinsauren, da das erstere eine noch ausgesprochenere schützende Wrkg. besitzt. Gef. 43.6% Pt, 5.1 Na; in dem mit Essigsäure daraus gefällten Prod. 48.86 Platin. PAAL u. AMBERGER (I, 131; II).

γ) *Durch Reduktion mit Aldehyden.* — 1. Löst man ein Gemisch von $PtCl_4$ mit Formaldehyd allmählich unter guter Kühlung in NaOH, läßt

12 Stdn. stehen, filtriert vom ausgeschiedenen schwarzen Nd. ab und wäscht die Salze (NaCl und Natriumformiat) aus, so beginnt bei einem Punkte sich etwas von dem Nd. zu lösen, und eine tiefschwarze Fl. läuft durch das Filter, aus der sich durch Dialyse der Salzgehalt schnell entfernen läßt. In sehr dünnen Schichten völlig durchscheinende tiefschwarze Fl. Bei Luftabschluß monatelang haltbar. Hellt sich an der Luft allmählich auf unter B. von wenig schwarzem zu Boden fallendem Nd. Die Lsg. zers. H_2O_2 äußerst energisch und entwickelt beim Versetzen mit A. und Schütteln mit Luft sofort Aldehydgeruch. Beim Sieden mit verd. H_2SO_4 oder HNO_3 wird das Pt völlig als Mohr abgeschieden. Etwas organische Materie ist in der Lsg. jedoch jedenfalls vorhanden. O. LOEW (*Ber.* **23**, (1890) 289). — 2. Man kocht 75 ccm einer 0.6 g H_2PtCl_6 in 1 l enthaltenden Lsg. mit 4 ccm von $^1/_5$ n. NaOH, entfernt die Flamme, fügt 5 ccm einer Lsg. von Formaldehyd zu (durch Verd. von 1 ccm käuflichem (40 %ig.) Formaldehyd auf 100 ccm), erhitzt wieder zum Sieden, versetzt abermals mit 5 ccm der Formaldehyd-Lsg. und läßt fortgesetzt kochen, wobei die ursprünglich hellgelbe Lsg. alsbald dunkler bis zur fast völligen Undurchsichtigkeit wird, verd. mit dem gleichen Vol. W. und dialysiert in einem Pergamentpapierschlauch, der vorher längere Zeit in dest. W. gelegen hat. Bedingung für das Gelingen der Darst. ist größte Sauberkeit der Gefäße, gutes dest. W. und genaue Einhaltung der Vorschrift. Das durchaus haltbare, ziemlich verd. Sol läßt sich durch Einkochen beträchtlich konz. In dicker Schicht völlig undurchsichtig; läßt das Licht in dünner mit brauner Farbe durch. A. LOTTERMOSER (*Ueb. anorg. Kolloide, Habilitationsschr., Dresden (Stuttgart)* **1901**, 33). — 3. Man macht 500 ccm einer Lsg. von $PtCl_4$ (1 g in 1 l; um eine verdünntere Lsg. zu erhalten, versetzt man mit der zwei- bis dreifachen Menge W.) mit einigen Tropfen K_2CO_3 ganz schwach alkal., bringt zum Sieden, versetzt die sd. Lsg. nach Entfernung der Flamme mit 2 bis 4 ccm 33 %ig. Akroleïn-Lsg., wobei die Fl. sich nach einigen Sekunden entfärbt, später braun und endlich schwarz wird, filtriert das Hydrosol durch dickes Filtrierpapier, bringt den Nd. durch Auswaschen mit dest. W. wieder in Lsg., verd. die konz. Lsg. des kolloiden Pt mit dem gleichen Vol. W. und dialysiert im Pergamentschlauch. Im Schlauch findet sich kein Nd. von metallischem Pt. Nur auf dem Pergamentpapier bemerkt man einige schwarze Punkte. Ziemlich haltbare Lsg.; setzt jedoch im konz. Zustande allmählich etwas Hydrogel ab. Katalysiert H_2O_2 sehr lebhaft. Verd. Lsgg. sind besser haltbar als die von Goldsol und auch besser haltbar als die nach dem elektrischen und dem Formaldehyd-Verfahren gewonnenen. N. CASTORO (*Z. anorg. Chem.* **41**, (1904) 130; *Z. Chem. Ind. Koll.* **6**, (1910) 284). — 4. Aus $PtCl_4$-Lsg. wird durch Acet- und Propylaldehyd eine bräunliche kolloide, durch Salicylaldehyd eine gelbe Lsg. erhalten. Durch Guajakol wird alkoh. $PtCl_4$-Lsg. momentan tiefblau gefärbt, worauf sich die Fl. nach einiger Zeit grün färbt und sich so längere Zeit hält. Man könnte wohl bei Anwendung richtiger Mengen ein haltbares Organosol bekommen. L. GARBOWSKI (*Ber.* **36**, (1903) 1220). — 5. Mit protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Na und Reduktionsmitteln, wie Formaldehyd und Hydroxylamin, erhält man aus Salzen der Platinmetalle nur in der Wärme und sehr langsam kolloide Metalle. Diese Reduktionsmittel sind nur für sehr stark verd. Lsgg. anwendbar. Aus mehr konz. wird wegen des langen Erwärmens ein größerer Teil des Metalls unl. abgeschieden. KALLE u. Co. (*D. R.-P.* 157 172 (1903)).

δ) *Durch Reduktion mit Phenolen und Phenolsäuren.* — 1. Man versetzt 50 ccm $^n/_{100}$. Lsg. von H_2PtCl_6 bis zur schwach alkal. Rk. mit Na_2CO_3-Lsg. und dann in der Hitze mit 7.5 ccm $^n/_{10}$. Brenzkatechin-Lsg., wobei dunkelbraune Färbung eintritt, und dialysiert nach kurzem Stehen. Ausgesprochen kolloide Lsg. Läßt sich unverändert filtrieren und kochen. Beim Gefrieren tritt Gel-B. ein. Zur Aufhebung des kolloiden Zustands sind mindestens ebensoviel ccm von $^1/_{10}$ n. Mineralsäuren und Basen nötig wie Tropfen von $^1/_{10}$ n. $BaCl_2$ und $^1/_{10}$ n. $ZnCl_2$. NaCl-Lsg. wirkt gelinder. H_2O_2 wird schon in

saurer Lsg. durch dieses Platinsol zers. Durch Einw. von Brenzkatechin auf eine alkoh.-alkal. Lsg. von H_2PtCl_6 wird ein tiefbraunes Organosol erhalten. F. HENRICH (*Ber.* **36**, (1903) 614). — 2. In alkal. (mit verd. K_2CO_3-Lsg. versetzter) 0.0001 n. $PtCl_4$-Lsg. (50 ccm) rufen 2 bis 3 ccm 0.001 n. Brenzkatechin-Lsg. nach einigen Stunden eine bräunliche an Intensität allmählich zunehmende Färbung hervor, während Resorcin in derselben Zeit bis zu 5 ccm 0.01 n. Lsg. nicht wirkt. Hydrochinon verhält sich ähnlich dem Brenzkatechin; doch ist hier die Färbung zuerst mehr rötlich. Bei geringen Mengen der Rk.-Mittel tritt auch beim Erwärmen keine Wrkg. ein. Dagegen rufen 0.5 bis 1 ccm 0.001 n. Pyrogallol nach etwa 2 Stdn. eine grünliche, 5 bis 7 ccm 0.001 n. Phloroglucin eine rötlichbraune Färbung hervor. GARBOWSKI (*a. a. O.*, 1218). — 3. 0.2 bis 0.5 ccm 0.001 n. Gallussäure-Lsg. färben 50 ccm einer 0.0001 n. neutralisierten $PtCl_4$-Lsg. verhältnismäßig schnell grün Bei größeren Mengen ist die Färbung intensiver. Mit 0.001 n. $PtCl_4$-Lsg. und 0.01 n. Gallussäure-Lsg. erhält man anscheinend undurchsichtige fast schwarze Lsgg., die jedoch in dünner Schicht völlig durchsichtig, schön smaragdgrün sind und fast gar nicht fluoreszieren. Tannin bildet in Mengen von 0.5 bis 1 ccm olivgrüne Sol-Lsgg. 0.001 n. Protocatechusäure gibt braune Lsgg. Doch beginnt die Einw. bei 1 bis 2 ccm erst unter Erwärmen. Salicylsäure und Chinasäure wirken nicht. GARBOWSKI (*a. a. O.*, 1219).

ε) *Verschiedene Darstellungs- und Bildungsweisen.* — Kolloide Erscheinungen beobachtete bereits FULHAME (*An Essai on Combustion*, *London* **1794**; *Ann. Chim.* **26**, (1798) 58); DÖBEREINER machte 1832 Beobachtungen, die auf das Vorhandensein von kolloidem Pt hindeuten. THE SVEDBERG (*Die Methoden z. Herst. kolloid. Lsgg. anorgan. Stoffe, Dresden* **1909**, 15). Auf chemischem Wege wurde auch von A. W. SCHMIDT kolloides Pt dargestellt. G. BREDIG u. R. MÜLLER VON BERNECK (*Z. physik. Chem.* **31**, (1899) 264). — 1. Man behandelt Pt in höchst feinpulvriger Form längere Zeit hindurch (bis es sich kolloid löst) unter mäßigem Erwärmen und kräftigem Rühren abwechselnd mit verd. Lsgg. verschiedener chemischer Reagentien, deren Reihenfolge zweckmäßig so eingerichtet wird, daß auf eine Lsg. von saurem Charakter stets eine von basischem oder neutralem folgt, und daß zwischen den einzelnen Behandlungen am besten jedesmal ein Auswaschen mit dest. W. oder A. oder Fll., in denen sich die angewandten Lsgg. lösen, liegt. [Aufzählung einer Anzahl geeigneter Lsgg. (organische und anorganische Säuren, sauer reagierende Salze, Phenole, Alkalihydroxyde, NH_3-Lsgg., organische Basen, neutrale Salz-Lsgg.) im Original.] H. KUŽEL (*D. R.-P.* 197379 (1905)). — 2. Das Hydrosol des Pt läßt sich durch Reduktion mit CO oder Gemischen von CO und CO_2 bereiten. J. DONAU bei SVEDBERG (*a. a. O.*, 35). — 3. Beim Auswaschen des durch Natriumformiat erhaltenen Platinschwarzes läuft dieses bisweilen nach vollständiger Entfernung der l. Platinsalze durch, und man erhält bei fortgesetztem Auswaschen schließlich eine schwarze Fl., aus der sich das Pt selbst bei langem Stehen nicht absetzt. WINKLER bei H. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **32**, (1885) 390). — 4. Eine mäßig verd. Lsg. von $PtCl_4$ wird durch Zusatz von $Na_2S_2O_4$ dunkler. Ob dabei das Platinhydrosol vorliegt, ist zweifelhaft. Eine Metallausscheidung konnte nicht herbeigeführt werden. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 51). — 5. Bei der Best. von K als K_2PtCl_6 bei Ggw. von $MgSO_4$ oder $CaSO_4$ geht Pt, wenn man nach Auswaschen mit A. und Reduktion mit Mg mit HCl auswäscht und diese dann durch W. verdrängt, leicht in kolloidem Zustand in Lösung. K. REGEL (*Chem. Ztg.* **30**. 684; *C.-B.* **1906** II, 558). — 6. Bei Einw. von stark überschüssigem Na_2HPO_2 auf K_2PtCl_4 erhält man hellbraune bis gelbe unbegrenzt haltbare Lsgg., die unzers. eingedampft werden können und die gewöhnlichen Rkk. des Pt nicht mehr zeigen. Unter dem Ultramikroskop verhalten sich die Fll. wie Lsgg. von Kristalloiden. Die gelben Lsgg. entwickeln beim Erhitzen lebhaft H. Sie enthalten wahrscheinlich eine komplexe Verb. von $PtCl_2$ mit Hypophosphit. Je kleiner das Mengenverhältnis $NaH_2PO_2 : K_2PtCl_4$ wird, umso dunkler wird die Farbe des Reaktionsgemisches beim Erhitzen. Bei den Verhältnissen 20 : 1 bis 4 : 1 werden dunkelrotbraune, gegen Elektrolytzusätze wenig empfindliche Lsgg. erhalten, die beim Stehen allmählich Ndd. geben und farblos werden. Beim Erwärmen entwickeln auch sie lebhaft H. Lsgg. von gleicher Farbe und gleichen Eigenschaften entstehen beim Umsatz mit Natriumphosphit. Sie entwickeln bei der Temp. des Wasserbades zwar auch H, jedoch viel lang-

samer als bei Ggw. von Hypophosphit. Die rotbraunen Lsgg. lassen sich durch Gelatine (oder Gummi arabicum) haltbar machen und gleichen dann in ihrem Verhalten (besonders in ihrem Absorptionsspektrum) dem von L. Wöhler durch Reduktion mit äth. P-Lsgg. dargestellten roten Pt [s. bei b)]. Die lebhafte Entw. des H ist auf die Rk. $Na_2HPO_2 + H_2O = Na_2HPO_3 + H_2$ zurückzuführen, wobei als Katalysator Verbb. des zweiwertigen Pt wirken. Ist das Verhältnis von $NaH_2PO_2 : K_2PtCl_4$ nahe gleich 1, so entstehen noch bei einer Konz. des Pt von wenigen tausendstel Prozent tiefschwarze, in dünnen Schichten graubraune bis braune, für sich haltbare, durch Elektrolyte aber schnell ausfällbare Fll., deren chemische Eigenschaften denen von durch Zerstäubung erhaltenen Platinsolen ganz ähnlich sind, und die nach der optischen Unters. Platinsole von sehr hohem Dispersitätsgrad sind. K_2PtCl_6 und H_2PtCl_6 sind zur Darst. der schwarzen Sole nicht geeignet, da sie bei gleicher Verd. nicht oder viel langsamer reduziert werden als K_2PtCl_4. [Einzelheiten im Original.] A. Sieverts mit E. Peters (*Z. Chem. Ind. Koll.* 12, (1913) 268). — 7. Zur Gewinnung von Platinsolen sind als Reduktionsmittel nicht geeignet: Hydroxylaminchlorhydrat, H_3PO_2, H_2SO_3, Phenylhydrazinchlorhydrat, $SnCl_2$ und H_2O_2. Dagegen reagieren Hydrazinsulfat und Hydrazinchlorhydrat nach Neutralisation der Rk.-Fl. mit verd. Na_2CO_3- oder NaOH-Lsg. prompt. Die so erhaltenen Hydrosole sind nach der Dialyse dem mit Hydrazinhydrat gewonnenen gleichwertig. Bei Reduktion mit Ameisensäure wird die Fl. stahlblau und dann grauschwarz, manchmal auch graubraun. Bei sofortigem Abstumpfen der Säure mit wenigen Tropfen von sehr verd. NaOH erhält man eine lichtbraune Fl., der jedoch die charakteristischen Eigenschaften der Metallhydrosole völlig fehlen. G. Hofmeier (*Ueb. anorg. Kryptoide u. Kolloide, Dissert., Erlangen* 1904, 39); A. Gutbier u. G. Hofmeier (*J. prakt. Chem.* [2] 71, (1905) 360). — 8. Kolloides Pt bildet sich für kurze Zeit bei der Darst. von Platinschwarz aus H_2PtCl_6-Lsg. mit Al-Folie [S. 57], wie aus dem Erscheinen des Platinspiegels hervorgeht. F. A. Mc Dermott (*J. Am. Chem. Soc.* 32, (1910) 337). — 9. Bei Reduktion einer gelatinehaltigen $PtCl_4$-Lsg. wurde einmal ein orangefarbiges Prod. erhalten. L. Wöhler mit A. Spengel (*Z. Chem. Ind. Koll.* 7, (1910) 245). — 10. Man gibt zu einer mit Gummi arabicum versetzten Lsg. von $PtCl_4$ minimale Mengen einer kolloiden Lsg. von Pt oder Pd und reduziert dann durch Wasserstoff. Ohne die Impfung erfolgt die B. des Kolloids nicht. A. Skita u. W. A. Meyer (*Ber.* 45, (1912) 3580). — 11. Einw. von äth. P-Lsg. auf $PtCl_2$-Lsg. (10^{-4} g-Mol.) bei Ggw. von Gelatine als Schutzkolloid gibt rotes [vgl. unter b, β)] Kolloid. Wöhler mit Spengel. — 12. Zur Darst. von reversiblem Pt-Kolloid engt man eine dialysierte kolloide Pt-Lsg., dargestellt durch Reduktion von kolloidem $Pt(OH)_2$ mit H, in der Leere ein, am besten auf dem Dampfbade, und zwar so, daß der Kolben jeweils nur bis zur Höhe des Fl.-Spiegels in das Bad eintaucht, und trocknet im Exsikkator über H_2SO_4. Schwarze glänzende in W. ll. Lamellen. Die braunschwarze Lsg. gibt erst bei Zusatz größerer Mengen von Elektrolyten einen Farbenumschlag in Graublau und dann eine Fällung. Skita u. Meyer (*a. a. O.*, 3587). — Im Gegensatz zu Cu, Sn und besonders Pb zerstäubt Pt unter der Einw. der ultravioletten Strahlung einer Heraeus'schen Quarz-Quecksilberbogenlampe nicht zu einer kolloiden Lösung. The Svedberg (*Ber.* 42, (1909) 4376).

b) *Eigenschaften.* — [Besondere Eigenschaften der einzelnen Sole s. oben unter a) bei den Darstt. der verschiedenen Prodd.] — Theoretisches über kolloide Pt-Lsgg. s. bei J. Billitzer (*Z. physik. Chem.* 45, 307; *C.-B.* 1903 II, 1109); E. Jordis (*Z. Elektrochem.* 10, 509; *C.-B.* 1904 II, 753); E. F. Burton (*Phil. Mag.* [6] 11, (1906) 445).

α) Teilchengröße. — Obere Grenze für den mittleren Durchmesser der Teilchen 44 $\mu\mu$, R. ZSIGMONDY (*Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena* **1905, 146**); für den mittleren Radius 0.58×10^{-5} cm (aus der diffusen Zerstreuung des Lichts), F. EHRENHAFT (*Ber. Wien. Akad.* [II^a] **114**, (1905) 1139); nach Schätzungen aus der optischen Resonanz: 0.38 bzw. 0.6×10^{-5}. EHRENHAFT (*Physikal. Z.* **5**, (1904) 388). Die Größe der Teilchen müßte zwischen der des Ag und der des Au liegen. E. MÜLLER (*Ann. Phys.* [4] **24**, (1907) 24). Der Durchmesser der einzelnen Teilchen liegt zwischen den Grenzen 2 und 6×10^{-5} cm. BURTON (*a. a. O.*, 431). In äußerst reinem W. durch den Lichtbogen (110 Volt und 8 bis 10 Amp.) zwischen 1 mm dicken Platindrähten erhaltene kolloide Lsg. hat Teilchen von etwa 30 $\mu\mu$ Durchmesser, die sich lebhaft bewegen. L. ROLLA (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **17**, (1908) II, 651). Durch elektrische Zerstäubung in Leitungswasser dargestelltes Platinsol passiert noch ein Filter, das mit 1.5%ig. Gallerte in der Leere getränkt wurde [nähere Angaben im Original], wird aber von einem mit 2.0%ig. völlig zurückgehalten. Dabei setzt sich ein Teil des Pt als Schlamm auf das Filter. Doch hängt die Größe der Teilchen wesentlich von den Herstellungsbedingungen (Spannung, Stromstärke usw.) ab: Ein Sol wurde selbst von einem dichten Schleicher u. Schüll'schen Filter vollkommen zurückgehalten. H. BECHHOLD (*Z. physik. Chem.* **60**, (1907) 275).

β) Optisches. — In fein verteiltem Zustande ist das kolloide Pt rot. Dieses rote kolloide Pt ist der färbende Faktor bei der Rk. von $SnCl_2$ mit Pt-Lsgg. Es ist im „Platinpurpur" (einer Adsorptionsverbindung von kolloidem Pt und kolloider Zinnsäure [s. unter Pt und Sn]) enthalten. Das braune kolloide Pt stellt eine weniger fein verteilte Form dar. [Zahlreiche Einzelheiten im Original.] WÖHLER mit SPENGEL. Kolloide Pt-Lsgg., die in W. oder A. durch Zerstäubung dargestellt sind, sind auch in ziemlicher Verd. für Ultraviolett völlig undurchsichtig. MÜLLER (*a. a. O.*, 8). Vgl. dagegen EHRENHAFT (*Ann. Phys.* [4] **11**, (1903) 489). Farbenvariationen bei variierendem Dispersitätsgrad des dispersen Systems von kolloiden Pt-Verbb.: Wo. OSTWALD (*Kolloidchem. Beih.* **2**, 409; *C.-B.* **1911 II**, 1407). Das Weißlichwerden von kolloiden Platinteilchen unter dem Ultramikroskop bedeutet den ultramikroskopisch wahrnehmbaren Uebergang vom kolloiden zum suspensoiden Zustand. (Uebergang zur Koagulation.) C. THOMAE (*Z. Chem. Ind. Koll.* **9**, 19; *C.-B.* **1911** II, 1402). In frisch dargestellten kolloiden Pt-Lsgg. liegt das Maximum der Polarisation des zerstreuten Lichts gegen den einfallenden Strahl unter 112°. Beim Altern der Lsgg. oder beim Zusatz von sehr verd. Säuren steigt die Polarisation stark an. [Ausführliche Zahlenangaben und Kurven im Original.] MÜLLER (*a. a. O.*, 18). Ueber das Spektrum von nach BREDIG dargestelltem Platinsol s. O. SCARPA (*Z. Chem. Ind. Koll.* **2**, *Suppl.* 2, 50; *C.-B.* **1908** I, 1444). Ueber den Extinktionskoeffizienten einer kolloiden Pt-Lsg. s. MÜLLER (*a. a. O.*, 6).

γ) Osmotischer Maximaldruck. — Geringer als 2 cm Wasser. DUCLAUX (*Compt. rend.* **148**, 295; *C.-B.* **1909** I, 1302).

δ) Beweglichkeit. — Die Geschwindigkeit der kolloiden Teilchen im elektrischen Felde beträgt in cm/Sek. für ein Feld mit dem Potentialabfall von 1 Volt auf 1 cm 24.0×10^{-5}, L. ROLLA (*a. a. O.*, 652); 20.3×10^{-5}; für eine kolloide Lsg. in Aethylmalonat 2.3×10^{-5}. BURTON (*a. a. O.*, 439). Untere Grenze der Geschwindigkeit 7.6×10^{8} cm/Sek. THE SVEDBERG (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 859). Es ist wenig Aussicht, diese Geschwindigkeit direkt beobachten zu können. A. EINSTEIN (*Z. Elektrochem.* **13**, 41; *C.-B.* **1907** I, 1090). Wanderung und Wanderungsgeschwindigkeit in einem vertikalen Rohr unter dem Einfluß des elektrischen

Stroms: W. R. WHITNEY u. J. C. BLAKE (*J. Am. Chem. Soc.* 26, 1339; *C.-B.* **1904** II, 1686). Bei Ueberführungsverss. mit kolloider Platinlösung (dargestellt nach BREDIG) beobachtet man nach 15 bzw. 60 Minuten an der Kathode eine farblose schmale Schicht bzw. einen wasserklaren Kathodenraum des Ueberführungsrohres, an der Anode etwas dunklere Tönung als in der Hauptmenge, bzw. an der Elektrode geringe Platinabscheidung. W. BILTZ (*Ber.* 37, (1904) 1099).

ε) *Chemisches.* — Kolloide gewöhnlich rehbraune Platin-Lsgg. werden beim Durchleiten von reinem H schwarzbraun. L. LIEBERMANN (*Ber.* **37**, (1904) 1520). Die von BREDIG (*Z. angew. Chem.* **1898**, 954) beim Gefrieren eines Platinsols beobachtete Ausfällung des Metalls findet sich auch nach raschem Abkühlen der Lsg. auf etwa — 70° wieder. O. BOBERTAG, K. FEIST u. H. W. FISCHER (*Ber.* **41**, (1908) 3675). Auf die Ausfällung aus der kolloiden Lsg. durch Elektrolyte ist nur die Natur und Wertigkeit der Kationen von Einfluß, und zwar wirken Säuren mit einwertigem Kation stärker als solche Basen; doch kommen chemische Einflüsse hinzu. [Zahlen für verschiedene Elektrolyte im Original.] H. FREUNDLICH (*Z. physik. Chem.* **44**, (1903) 152; vgl. a. *Z. physik. Chem.* **73**, (1910) 385). 1 bis 2 ccm (nach BREDIG dargestellte) kolloide Pt-Lsg. gibt mit einer Spur $Fe(OH)_3$ eine Flockung, in der Hitze völlige braunschwarze Fällung; mit $Al(OH)_3$ analoge Erscheinungen; mit Spuren $Cr(OH)_3$ eine Trübung; mit 3 Tropfen $Th(OH)_4$ eine flockige Fällung; mit einer Spur $Zr(OH)_4$ eine Fällung, mit überschüssigem keine; mit 1 bis 2 Tropfen $Ce(OH)_4$, besonders in der Hitze, vollständige Fällung. BILTZ (*a. a. O.*, 1101). Eine kolloide Pt-Lsg. fällt bei Zusatz einiger Tropfen ganz verd. HCl in ein bis zwei Stdn. aus. MÜLLER (*a. a. O.*, 5). Sie wird von 4%ig. $HgCl_2$-Lsg. nicht koaguliert; beim Erwärmen des Gemisches aber fällt kolloides Pt aus. Mit KCN und HCN in verd. und konz., k. und h. Lsgg. reagiert das Platinsol sehr deutlich, indem die Fl. die Farbe ändert und das Pt den kolloiden Zustand nicht mehr beibehält. Auch mit den Halogenen reagiert die kolloide Lsg., energisch mit nascierendem Cl oder Chlorwasser unter B. von Chlorid, langsam mit J. Organische Substanzen in nicht dissozierten Lsgg. koagulieren in n/10, n. und noch konzentrierteren Lsgg. bis zur Sättigung bei gewöhnlicher Temp. nicht (so Methyl- und Aethylalkohol, Glucose, Saccharose usw.). Elektrolyte rufen die Koagulation hervor: so HCl, H_2SO_4, HNO_3 der Konz. n/10 mit 2 ccm, n. CsCl mit 1 ccm, n. RbCl mit 1.5 ccm (unvollständig), n. KCl, NaCl, LiCl nicht vollständig, 2 n. KCl mit 3 ccm, n/10 $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$ mit 1 ccm, n/10 $Al_2(SO_4)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$ mit 5 Tropfen. Keine Koagulation rufen hervor Lsgg. von CsCl, RbCl, KCl, NaCl, LiCl, der entsprechenden Bromide, Jodide, Nitrate und Sulfate der Konz. n/10. N. PAPPADÀ (*Z. Chem. Ind. Koll.* **9**, (1911) 274; *Gazz. chim. ital.* **42**, (1912) I, 311). Phenylmagnesiumbromid gibt prächtig gefärbtes kolloides Aethersol. K. A. HOFMANN u. V. WÖLFL (*Ber.* **40**, (1907) 2429). Gegenseitige Ausflockung von kolloidem Pt und organischen Kolloiden bzw. $Fe(OH)_3$: O. TEAGUE u. B. H. BUXTON (*Z. physik. Chem.* 62, (1908) 292). — Kolloide Platin-Lsgg. enthalten (mit KJ-Stärke-Lsg., p-Phenylendiamin, Indigo-Lsg. nachweisbaren) aktiven Sauerstoff. L. LIEBERMANN (*Ber.* 37, (1904) 1519).

VI. Eigenschaften. — *Uebersicht*: VIa. Atom, Molekül, Wertigkeit, Charakter, S. 67. — VIb. Physikalische Eigenschaften, S. 70. — VIc. Chemisches Verhalten, S. 129. — Einzelne Uebersichten, so weit nötig, im Text.

VIa. Atom, Molekül, Wertigkeit, Charakter. A. *Atom.* — Das At.-Gew. für 1914 ist 195.2 (O = 16). INTERNATIONALE ATOMGEWICHTSKOMMISSION (*Ber.* **47**, (1914) 10 und an andern Orten). — Sieht man von älteren, nach unvollkommenen Methoden ausgeführten Bestt. von BERZELIUS (1813), VAUQUELIN (1817) und E. DAVY (1817) ab, so enthalten die folgenden Angaben die bisher durchgeführten

Unterss. zur Best. der Konstante (in chronologischer Reihenfolge): Aus dem Gehalt von $PtCl_4$ an Pt folgt 193.16. BERZELIUS (*Pogg.* 8, (1826) 177). Aus K_2PtCl_6 (durch Glühen in H und Auswaschen des KCl) 196.705 (aus dem Verhältnis Pt : KCl, Cl = 35.365, K = 39.032), 196.98 (aus dem Pt-Gehalt des Salzes) und 197.234 (aus dem Gew.-Verlust bei der Reduktion, als Cl_4 angenommen). BERZELIUS (*Pogg.* 13, (1828) 469). Auch T. ANDREWS (*Rep. Brit. Assoc.* 1852 II, 33; *Chem. Gaz.* 10, 379; *J. prakt. Chem.* 57, 377; *J. B.* 1852, 425) bestimmte das Verhältnis zwischen Cl, Pt und K_2PtCl_6 in dem bei 105° in der Leere getrockneten K_2PtCl_6 und fand [mit welchen Zahlen für Chlor und Kalium?, JÖRGENSEN (*ds. Handb.* 6. *Aufl.*, III, 1067)] 197.86, 197.68, 198.12. Der Vers., das At.-Gew. durch Reduktion von K_2PtCl_6 in H zu bestimmen, wurde aufgegeben, da das Salz noch W. enthielt. J. S. STAS (*Unterss. üb. d. Gesetze der chem. Proport., übersetzt von Aronstein*, 1867, 265). Der W.-Gehalt hätte am Verhältnis Pt : KCl nichts geändert. K. SEUBERT (*Ann.* 207, (1881) 5). Aus $(NH_4)_2PtCl_6$ [Näheres über seine Darst. und die des K_2PtCl_6 s. dort] ergibt sich das At.-Gew. durch Best. des Pt-Gehalts (bezogen auf H = 1) zu 194.68495, 194.03928, 194.66507 und 195.03374, durch Best. des Cl-Gehalts zu 195.33013; aus K_2PtCl_6 wurde erhalten 194.3910 (durch Best. des Pt), 194.49368 (durch Best. von Pt : KCl), 194.63088 (durch Best. von Pt : Cl_4). Im Mittel von sämtlichen Verss. (jede der obigen Zahlen ist ein Mittelwert) ergibt sich Pt = 194.62003 (Minimum 194.00258, Maximum 195.05760). Nach dieser Zahl wird auf Grund von eingehender Kritik [s. diese im Original] der Wert 194.46124 (H = 1) als At.-Gew. des Pt angenommen. SEUBERT (*a. a. O.*, 33). Aus der Zers. von $PtCl_2$, die BERZELIUS (*Pogg.* 8, (1826) 179) ausführte, erhält man 194.177 als At.-Gew. des Pt, aus den mit der Verb. $PtBr_4$ von V. MEYER u. H. ZÜBLIN (*Ber.* 13, (1880) 404) erhaltenen Zahlenwerten fast genau 194.46, aus einer von MAGNUS mit K_2PtCl_6 ausgeführten Analyse ebenfalls einen ähnlichen niedrigen Wert. SEUBERT (*a. a. O.*, 47). Durch Bestt. des At.-Gew. des Pt in $PtBr_4$, $(NH_4)_2PtBr_6$, K_2PtBr_6, $(NH_4)_2PtCl_6$ und K_2PtCl_6 ergeben sich als Mittelwerte der Mittelwerte: durch Zers. durch Glühen in H (im ganzen 59 Analysen), ber. aus dem Pt-Gehalt 194.54246, aus dem Verhältnis KBr oder KCl : Pt 194.77061, durch Zers. auf elektrolytischem Wege (38 Analysen) ber. aus dem Platingehalt 194.36073, aus dem Verhältnis KBr oder KCl : Pt 194.62987. Die Durchschnittszahl sämtlicher Verss. ist 194.57592. W. HALBERSTADT (*Ber.* 17, (1884) 2975). Auf Grund kritischer Ueberlegungen ist die Zahl SEUBERT's abzuändern in 195.42, als untere Grenze. Durch Kombination dieses Wertes mit dem Ergebnis eigener Verss., die als obere Grenze 195.50 ergaben [wegen der Einzelheiten des Verf., das auf der Analyse von K_2PtCl_6 beruht, muß auf das Original verwiesen werden] erhält man die Zahl 195.46 oder besser 195.5. W. DITTMAR u. J. M'ARTHUR (*Trans. Edinb. Soc.* 33, (1888) 591). In Erwiderung der Kritik von DITTMAR u. M'ARTHUR wies SEUBERT (*Ber.* 21, (1888) 2179) darauf hin, daß die enge Uebereinstimmung seiner Werte die in der Kritik angenommenen Verunreinigungen im verarbeiteten Material wohl ausschließt. Die Best. des At.-Gew. ergibt als Endmittel 195.23; im einzelnen: für K_2PtCl_6 195.21 (Pt : 4AgCl), 195.24 (Pt : 2AgCl), 195.22 (Pt : 4Ag), 195.23 (Pt : 2Ag); für $(NH_4)_2PtCl_6$ 195.22 (Pt : 6AgCl), 195.22 (Pt : 6Ag); für K_2PtBr_6 195.23 (Pt : 4AgBr), 195.22 (Pt : 2AgBr), 195.22 (Pt : 4Ag), 195.23 (Pt : 2Ag); für $(NH_4)_2PtBr_6$ 195.22 (Pt : 6AgBr), 195.21 (Pt : 6Ag). E. H. ARCHIBALD (*Proc. Edinb. Soc.* 29, (1908/09) 721; *Z. anorg. Chem.* 60, (1910) 197). Die Analyse von mit möglichster Sorgfalt dargestelltem $(NH_4)_2PtCl_6$ ergab 194.49. Es ist möglich, aber sehr unwahrscheinlich, daß dieses niedrige Ergebnis durch Verunreinigung des Salzes mit NH_4Cl verursacht ist. F. SCHULZ (*Ueb. d. At.-Gew. des Pt, Dissert., Erlangen* 1912, 55). — Referate und Neuberechnungen des At.-Gew. s. bei F. W. CLARKE (*Phil. Mag.* [5] 12, (1881) 101; *Am. Chem. J.* 3, (1881) 263; *Chem. N.* 50, (1884) 62; *Chem. Ztg.* 8, (1884) 1288, 1358; *J. Am. Chem. Soc.* 18, (1896) 197); G. D. HINRICHS (*Monit. scient.* [4] 20 I, 419; 22 I, 155; *C.-B.* 1906 II, 197; 1908 I, 1240); L. MEYER u. K. SEUBERT (*Die At.-Geww. d. Elemente, Leipzig* 1883, 244; *Chem. N.* 48, (1883) 211; *Z. anal. Chem.* 22, (1883) 639; *C.-B.* 1884, 17); W. A. NOYES (*Ber.* 24, 238; *C.-B.* 1891 I, 485); J. D. VAN DER PLAATS (*Ann. Chim. Phys.* [6] 7, 499; *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 5, 123; *C.-B.* 1886, 562); TH. W. RICHARDS (*Am. Chem. J.* 20, 543; *C.-B.* 1898 II, 530); K. SEUBERT (*Ann.* 261, (1891) 272); W. M. WATTS (*Chem. N.* 19, (1869) 302; *Z. anal. Chem.* 9, (1870) 155).

B. *Molekül.* — Ueber den Molekularzustand des Pt in Legierungen (mit Bi, Cd, Pb) s. C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*Chem. N.* 62, (1890) 280; *J. Chem. Soc.* 61, 888; *C.-B.* 1891 I, 129; *Chem. N.* 66, (1892) 289).

C. *Wertigkeit.* — Pt erscheint in der Hitze zweiwertig, bei gewöhnlicher Temp. dagegen vierwertig. J. F. HEYES (*Phil. Mag.* [5] 25, 297; *J. B.* 1888, 80). Aus elektrolytischen Verss. ber. sich die Wertigkeit des Pt zu 2 bis 3. F. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **63**, (1897) 423; *Z. Elektrochem.* **4**, (1897/98) 413). Es sind charakteristische Verbb. von 4 Wertigkeitsstufen des Pt bekannt, mit zweckmäßiger Benennung nach der Werner'schen Nomenklatur: H_2PtCl_4 (Tetrachlorplatosäure), H_2PtCl_5 (Pentachlorplatinsäure), H_2PtCl_6 (Hexachlorplatesäure), H_2PtO_4 (Platonsäure). L. WÖHLER u. F. MARTIN (*Ber.* **42**, (1909) 4102). Verss. über Kathodenzerstäubung des Pt lieferten teilweise Ergebnisse, nach denen Pt als dreiwertig gelten muß. L. HOLBORN u. L. AUSTIN (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* 4, (1904) 109). Sechswertig ist Pt in den Platonitriten und den Platochloriddoppelsalzen $K_2 : Pt \vdots (NO_2)_4$ und $K_2 : Pt \vdots Cl_4$; achtwertig in den daraus durch Addition zweier negativer Atome entstehenden Verbindungen. MICHAELIS-GRAHAM-OTTO (*Lehrb. Chem.*, *5. Aufl.*, *Braunschweig* **1889**, IV[b], 1177). Pt ist achtwertig in $Pt(SCN)_8$, V. MARCANO (*Bull. soc. chim.* [2] **33**, (1880) 252); vielleicht in Phosgenplatochlorid ($PtCl_2, 2COCl_2$), zufolge der Konstitutionsformel

$$\begin{array}{c} CO - CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ Cl_3 \equiv Pt \equiv Cl_3 \end{array}$$

W. PULLINGER (*Ber.* **24**, (1891) 2292). Ueber die Wertigkeit des Pt in Platinbasen s. C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* 4, (1871) 639). Abhängigkeit der Valenz gegen Sauerstoff von der Temp.: W. BILTZ (*Nachr. Götting.* **1908**; *C.-B.* **1909** I, 488).

D. *Charakter.* — Aufbau aus Elementen mit niedrigem At.-Gewicht: F. SANFORD (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, 1349; *C.-B.* **1911** II, 1404). — Verhältnis des Eigengewichts zum At.-Gewicht: G. OSANN (*Kastn. Arch.* 12, (1827) 487). — Beziehungen zwischen chemischer M. und Bildungswärme: M. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 21, (1880) 386; *Compt. rend.* **90**, (1880) 1511; **91**, (1880) 17). — Beziehung der Affinität zu Atomvolumen, Atomgewicht und spez. Gewicht: E. DONATH u. J. MAYRHOFER (*Ber.* **16**, 1588; *J. B.* **1883**, 26). — Beziehung der elastischen Eigenschaften zu einigen physikalischen Konstanten: J. JOHNSTON (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 788; *Z. anorg. Chem.* 76, (1912) 361). — Auf Grund von Diffusions-Verss. scheinen die Platinmetalle molekular mehr komplex zu sein als Au und Silber. W. C. ROBERTS-AUSTEN (*Phil. Trans.* [A] **187**, (1896) 402). — Ueber den Zusammenhang der Platinmetalle mit den Eisenmetallen (Fe, Co, Ni) s. C. A. MARTIUS (*Ueb. d. Cyanverbindungen der Platinmetalle, Dissert., Göttingen* **1860**; *Ann.* **117**, (1861) 381). — Affinitätsverhältnisse von Pt-Verbindungen: F. GRAMP (*Ber.* 7, 1723; *J. B.* **1874**, 49). — Pt zeigt in Form des Oxyds zu Alkalioxyden nur geringes Bindungsvermögen. Als Halogenid aber ist es ein typischer Halogenosalzbildner. P. PFEIFFER (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 191). — Farbenbeziehungen der Elemente zueinander und Gruppeneinteilung auf Grund dieser Beziehungen: C. M. LEA (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **49**, 357; *Z. anorg. Chem.* **9**, 312; *C.-B.* **1895** II, 6). — Stellung zu andern Elementen [hauptsächlich Angaben über das periodische System, Einzelheiten in [ ] hinter der betreffenden Literaturstelle]: R. ABEGG (*Ber.* **38**, 1386; *C.-B.* **1905** I, 1454) [Stellung der Gruppe der Platinmetalle im periodischen System]; E. QU. ADAMS (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, 684; *C.-B.* **1911** II, 333); U. ALVISI (*Atti dei Linc.* [5] 2, (1893) I, 191); BAILEY u. TH. LAMB (*J. Chem. Soc.* **61**, 745; *Chem. N.* **66**, 35; *C.-B.* **1892** II, 350) [Beziehungen der Platinmetalle untereinander]; H. BASSETT (*Chem. N.* **65**, 3; *C.-B.* **1892** I, 262); E. BAUR (*Z. physik. Chem.* **76**, 569; *C.-B.* **1911** I, 1775) [Logarithmen-At.-Vol.-Kurve]; TH. BAILEY (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 935; *C.-B.* **1899** I, 403) [At.-Vol. als periodische Funktion]; BÉGUYER DE CHANCOURTOIS (*Acad. sci. Paris, 7. und 21. April, 5. Mai* **1862**; *16. März* **1863**) bei LECOQ DE BOISBAUDRAN u. A. DE LAPPARENT (*Compt. rend.* **112**, (1891) 77); W. BILTZ (*Z. Elektrochem.* **17**, 670; *C.-B.* **1911** II, 926) [periodische Abhängigkeit von Schwingungszahl und Gew. der Atome]; A. VAN DEN BROEK (*Physikal. Z.* 12, 490; *C.-B.* **1911** II, 502) [das MENDELEJEFF'sche kubische periodische System]; TH. CARNELLEY (*Chem. N.* 38, (1878) 261; *Ber.* **12**, (1879) 439) [Temp.-Ausdehnungskurve]; DEELEY (*J. Chem. Soc.* **63**, 852; *Chem. N.* **67**, 157; *C.-B.* **1893** I, 811) [Volumwärme und Volumatome]; DELAUNEY (*Compt. rend.* **123**, 600; *C.-B.* **1896** II, 989) [Einteilung sämtlicher Elemente in 4 Klassen]; J. DELAUNEY u. M. GARNIER (*Monit. scient.* [4] 23 I, 27; *C.-B.* **1909** I, 615); ERRÉRA (*Bull. Acad. Belg.* **1900**, 160); GIBBES bei VENABLE (*J. Am. Chem. Soc.* 17, (1895) 947); A. J. HOPKINS (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, 1005; *C.-B.* **1911** II, 1404) [Stellung zu andern Elementen mit Bezug auf das Verhältnis von At.-Gew. zur Sättigungszahl, auf das Reciproke der Valenz, auf die Valenz;

besondere Angemessenheit dieses Systems für die Schwermetalle]; J. L. Howe (*Chem. N.* 82, 15, 30, 37, 52; *C.-B.* **1900** II, 553); J. Koenigsberger (*Z. Elektrochem.* **15**, (1908) 97); Lecoq de Boisbaudran u. De Lapparent; S. M. Losanitsch (*Serb. Akad. Wissensch.* **1906**; *C.-B.* **1906** II, 842); J. Monckmann (*Chem. N.* **95**, 5; *C.-B.* **1907** I, 685) [At.-Vol.-Kurve]; R. Lorenz (*Z. anorg. Chem.* 12, 329; *C.-B.* **1896** II, 698) [Stellung nach der Zwillingsregel]; F. H. Loring (*Chem. N.* **100**, (1909) 281; **101**, (1910) 12; *C.-B.* **1910** I, 884, 1478); Mendelejeff (*Ber.* **13**, 1796; *C.-B.* **1880**, 801); J. A. R. Newlands (*Chem. N.* **10**, (1864) 59); W. Preyer (*Das genet. Syst. der chem. Elemente, Berlin* **1893**; *NW* [so im *C.-B.*] **6**, (1891) 523; 7, 4; *C.-B.* **1892** I, 369; *Ber.* **29**, 1040; *C.-B.* **1896** I, 1185); Dan Radulescu (*Bull. soc. Bucarest* **21**, 59; *C.-B.* **1912** II, 1418); J. W. Retgers (*Z. physik. Chem.* **16**, 577; *C.-B.* **1895** I, 1152); G. Rudorf (*Chem. Ztg.* **30**, 595; *C.-B.* **1906** II, 655); J. R. Rydberg (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 66) [Zwillingsregel]; W. Sander (*Elektrochem. Z.* **6**, 133; *C.-B.* **1899** II, 955); K. Scheringa (*Chem. Weekbl.* **8**, (1911) 868; *C.-B.* **1912** I, 106); K. Schirmeisen (*Z. physik. Chem.* **33**, 223; *C-B.* **1900** I, 1193); E. Schulze (*Z. Kryst.* **26**, 189; *C.-B.* **1896** II, 310) [Ordnung der Mineralien nach dem periodischen System]; E. von Stackelberg (*Z. physik. Chem.* **77**, 75; *C.-B.* **1911** II, 820); Tammann (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 113; *Z. Elektrochem.* **14**, 789; *C.-B.* **1909** I, 54); J. Thomsen (*Z. anorg. Chem.* **9**, 190; *C.-B.* **1895** II, 341); B. N. Tschitscherin (*J. russ. phys. Ges.* [I] **20**, Beilage zu Heft 3, 1; *C.-B.* **1891** I, 125); F. P. Venable (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, 75; *C.-B.* **1895** I, 674); A. Vosmaer (*Chem. Weekbl.* **7**, 483; *C.-B.* **1910** II, 266); J. Walker (*Chem. N.* **63**, 251; *C.-B.* **1891** II, 8); G. Wendt (*D. Chem. Ztg.* **1895**, Nr. 26; *C.-B.* **1895** II, 339); A. Werner (*Ber.* **38**, 914; *C.-B.* **1905** I, 1065); Zenghelis (*Chem. Ztg.* **30**, 294; *C.-B.* **1906** I, 1474).

VI^b. Physikalische Eigenschaften. — *Uebersicht:* A. Mechanische Eigenschaften, S. 70. — B. Thermische Eigenschaften, S. 76. — C. Optische Eigenschaften, S. 84. — D. Besondere Strahlen, S. 92. — E. Magnetische Eigenschaften, S. 96. — F. Elektrische Eigenschaften, S. 96.

A. *Mechanische Eigenschaften.* a) *Struktur.* — Regulär, oktaedrisch. [S. hierzu die Angaben in Abschnitt V, A, S. 48]. Beim Erhitzen von Pt im zugeschm. Rohr mit einer konz. Lsg. von HCl auf 150° wird es gelöst und dann reduziert, sodaß sich mkr. Kristalle an den Wänden der Röhren anlagern. Wahrscheinlich befindet sich das Pt demnach selbst bei dieser Temp. einige Zeit hindurch im fl. Zustande, um alsdann in die kristallinische Form überzugehen. W. Spring (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 244; *J. Chem. Soc.* **64**, (1893) 168). Bruch dicht. F. Mylius u. R. Dietz (*Ber.* **31**, (1898) 3188). — Ueber die Porosität von Pt s. H. Sainte-Claire Deville u. L. Troost (*Compt. rend.* **56**, 977; *C.-B.* **1863**, 1048; *J. B.* **1863**, 23).

b) *Spezifisches Gewicht.* — $D._4^0$ (von reinem stark gehämmerten) 21.463 (im Minimum). O. O. J. Broch, H. Sainte-Claire Deville u. J. S. Stas (*Procès verbaux des séances de 1878 du comité international des poids et mesures, Paris* 1879, 149). $D._4^0$ (von reinem) [umgerechnet aus den Werten der Darsteller der betreffenden Proben des Metalls, die in ( ) beigefügt sind] (von Deville) 21.372 bzw. 21.457, (von Peligot) 21.46 bis 21.47, (von Stas) 21.463 bzw. 21.442, (von Matthey (gef. 4989.0 mg Pt, 0.3 Ir, 6.0 Rh, 1.4 Fe, 3.3 Verlust)) 21.444 bzw. (gef. 4982.3 mg Pt, 5.0 Rh, 0.7 Fe, 1.0 Cu, 11.0 Verlust) 21.464. Aus diesen Zahlen ergibt sich als bester Wert: $D._4^0$ 21.49. Broch (*Procès verbaux des séances de 1877 du comité international des poids et mesures, Paris* 1878, 210). D. (von reinem Pt, in dem Verunreinigungen nicht mehr nachgewiesen werden konnten) 21.4. Mylius u. Dietz. D. von reinem geschm. (nicht gehärtetem) 21.15. Deville u. H. Debray. $D._{17.6}^{17.6}$ (von reinem) 21.504 (höchster erhaltener Wert); andere Verss. ergaben zwischen 21.48 und 21.50 liegende Werte. Durch Feilen nimmt die D. der untersuchten Stücke ab, da sich die in ihnen enthaltenen Hohlräume durch den Druck schließen und sich dann nicht mehr mit W. füllen können. Deville u. Debray (*Compt. rend.* **81**, (1875) 842; *Ber.* **8**, (1875) 1591; *Bull. soc. chim.* [2] **26**, (1876) 157). $D._4^{20}$ von Werkplatin (Heraeus) für geglühten Draht 21.4316 bzw. 21.4327, für das gleiche k. zu Draht gezogen 21.4152 bzw. 21.4133. [Ausführliche Zahlentabellen im Original.] Die Differenz ist für reines Pt etwas kleiner, jedoch vorhanden; für geglühten Draht 21.4403, k. gezogenen 21.4336. G. W. A. Kahlbaum u. E. Sturm (*Z. anorg.*

Chem. **46**, (1905) 242). D.$^{20}_{20}$ 21.4 für geschmiedetes und gewalztes oder zu Draht gezogenes Pt; für abgedrehte Zylinder 21.1 bis 21.3. [Abgekürzte Zahlen. Die ausführlichen Angaben des Originals beziehen sich auf den Einfluß von mechanischer Behandlung und von Glühen auf die D. des Pt.] KAHLBAUM (*Ann. Phys.* [4] **14**, (1904) 585). D.$^{18}_{18}$ 21.323. W. A. TILDEN (*Chem. N.* **78**, (1898) 18). — *Aeltere Angaben* über D. des Pt: für schwach gehämmertes 20.85, für stark gehämmertes 20.98 und 21.06, BORDA bei FOURCROY (*Syst. des conn. chim.* IV, 405); 24.0, CHABANEAU (*Ann. Chim.* **25**, (1798) 4); 27, MUSSCHENBROECK (*Partes quaedam gravissimae electae* zu *Introductio in Philos. natur.* II, 542); für geschm. 19.5, gehämmertes 20.3, Draht 21.0, BRISSON; für Draht 21.7, KLAPROTH; für gehämmertes 20.9, CLARKE; 21.3, FARADAY [sämtlich bei R. F. MARCHAND (*J. prakt. Chem.* **33**, (1844) 386)]; für geschm. 17.7, D. PRECHTL (*Gilb.* **58**, (1818) 115); für Draht 21.16, geschmiedetes 21.25, aus geschmiedetem gezogenen Draht 21.4, feinsten Draht (durch Vergleichung des Gew. mit einem gleichen Golddraht) 21.53, WOLLASTON (*Pogg.* **16**, (1829) 165); 21.47 bis 21.53, für Blech bis 22 [wohl nicht nach eigenen Beobachtungen, MARCHAND], BERTHIER (*Essais par la voie sèche* II, 926) bei MARCHAND; bei 13$^1/_3$° Ré. (auf einer 0.001 Gran angebenden Wage) 23.5, CLOUD (*Gilb.* **72**, (1822) 254); 21.45 (gef. an einem Würfel von 1 Pfd. Gew. aus der Fabrik von BRÉANT), BERZELIUS (*Lehrb., 3. Aufl.*, III, 231); für Schwamm 21.47, THOMSON (*Syst. of Chem., 7. Aufl.*, I, 660); 21.061. SICKINGEN (*Verss. üb. d. Platina, Mannheim*, **1782**). Bei den bisher angeführten Bestt. fehlen Korrekturen für Temp. und Barometerstand. MARCHAND. D.$^{0}_{4}$ (bei 760 mm Druck in der Leere) 21.1878, SCHUMACHER (*Ueb. d. Berechn. d. bei Wägungen vorkomm. Reduktionen, Hamburg* **1838**, 31); 21.212, SCHUMACHER (*Jahrbuch* [so bei MARCHAND ohne nähere Angabe] **1836**, 237); 20.644. OLUFSEN bei MARCHAND. D.$^{0}_{4}$ (in der Leere) eines Platinzylinders von etwa 31 mm Höhe und Durchmesser 21.2668 und 21.2686, eines Platingewichts von 100 g aus amerikanischem Erz 21.3092; an russischem Pt (Münzen): D.$^{14}_{14}$ 19.07 (und Werte zwischen 19.105 und 19.876), ebenso bei 13.5° an einem Platingewicht von 100 g aus amerikanischem Erz. Die D. von geschm. Pt ist meist unter 21. Vor dem Knallgase geschm. Kugeln zeigen nach dem Hämmern 21.3. Wahrscheinlich entstehen in größeren Kugeln Hohlräume, die dann die D. erniedrigen. MARCHAND.

D.$^{24}_{4}$ von *Platinschwamm* 21.16, E. H. ARCHIBALD (*Proc. Edinb. Soc.* **29**, (1908/09) VIII; *Z. anorg. Chem.* **60**, (1910) 191); D$^{17.5}$ desselben 16.6340. G. ROSE (*Pogg.* **75**, (1848) 404 [II]). D. von *Platinmohr* 17.572, 15.780, 16.319, LIEBIG (*Pogg.* **17**, (1829) 104); D.$^{15.7}$ von durch Fällung mit Na_2CO_3 und Zucker in einer Lsg. von $PtCl_4$ erhaltenem Mohr 26.1488. G. ROSE (*Pogg.* **73**, (1848) 14). D.$^{17.5}$ von auf verschiedene Weise dargestelltem Mohr 20.9815, 20.7737, 22.8926, 22.0345. ROSE (II). D. von durch Erhitzen des Oxyds erhaltenem Pulver 17.890. L. PLAYFAIR u. J. P. JOULE (*Mem. Proc. Chem. Soc.* **17**, 72). — *Aenderung des spezifischen Gewichts mit der Torsion:* D.$^{20}_{4}$ von Werkplatin nach dem Tordieren 21.4112 (3 Bestt.), nach dem Glühen 21.4284 (3 Bestt.), ebenso für reines Pt 21.3985 (2 Bestt.) bzw. 21.4312 (2 Bestt.). KAHLBAUM u. STURM (*a. a. O.*, 294). S. a. KAHLBAUM (*Ann. Phys.* [4] **14**, 578; *C.-B.* **1904** II, 578). D.$^{12 \text{ bis } 13}$ von gehämmertem und ausgezogenem vor der Verlängerung 21.166 bis 21.275 bzw. nach dem Reißen 20.987, ebenso für gehämmertes, ausgezogenes und angelassenes 20.753 bis 21.207 bzw. 21.029. G. WERTHEIM (*Compt. rend.* **19**, (1844) 229; *Ann. Chim. Phys.* [3] **12**, (1844) 385; *Pogg. Ergänz.* **2**, (1848) 55). Ueber Aenderung der D. durch Bearbeitung des Pt s. a. W. SCHLETT (*Ann. Phys.* [4] **26**, (1908) 201). — Fehlerquelle bei der Best. des spez. Gew.: G. OSANN (*Pogg.* **73**, (1848) 605). — Durch Kompression aus Schwamm hergestelltes enthält zahlreiche kleine Hohlräume, die beim Glühen als heller leuchtende Stellen [Näheres im Original] sichtbar werden. Die Ursachen dieser Hohlräume sind gelöste Gase. BROCH, DEVILLE u. STAS (*a. a. O.*, 140). — Beziehung zwischen D., At.-Gew., Schmp. und Rotationsmodul: A. SAYNO (*Rend. Ist. Lomb.* [2] **25**, (1892) 637).

c) *Härte.* — Härte nach Mohs' Skala 4 bis 5, TH. TURNER (*Chem. N.* **55**, 179; *C.-B.* **1887**, 887); 4 bis 4.5 (*Encyclopaedia Britannica* **16**, 380) bei J. R. RYDBERG (*Z. physik. Chem.* **33**, (1900) 354); 4.3. RYDBERG. Ist so weich wie, DEVILLE u. DEBRAY, weicher als Kupfer. ROSCOE-SCHORLEMMER (*Ausführl. Lehrb. Chem., 2. Aufl.*, **1888**). Nimmt man als Maß der Härte die Zeit, die ein gleichmäßig rotierender Stahlstempel braucht, um bis zu einer bestimmten Tiefe einzudringen, so erhält man den Wert 0.1107 (für Cu 0.1360); während sich als Quotient

aus D. und At.-Gew. 0.1090 ergibt. S. BOTTONE (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **6**, (1873) 457; *Chem. N.* 27, (1873) 216; *Pogg.* **150**, (1873) 644). Das relative Gew., das einen stumpfen Stahlkegel in 30 Minuten bis zur Tiefe von 3.5 mm einzudrücken vermag, ist für Pt (Pb = 16, Gußeisen = 1000) 375. CALVERT u. JOHNSON (*Pogg.* **108**, (1859) 575). Geschm. Pt ist sehr weich, streckbar und duktil. Aeußerst leicht ritzbar, nimmt poliert selbst den Abdruck von auf seine Oberfläche gepreßten Geweben an. Ein geglühtes oder nicht geglühtes 0.002 m dickes, 0.05 m breites und 1 m langes Blech, das an seinem einen Ende festgehalten wird, senkt sich sofort, indem es sich nahe dem festen Punkt biegt und eine permanente Kurve bildet. Eine geglühte Stange von 0.005 m Durchmesser und 0.75 m Länge biegt sich, wenn man sie an beiden Enden festhält, wie Pb und Ag. Die Deformation bleibt bestehen. Geschm. Pt wird durch Hämmern, Walzen und Strecken sehr merklich hart. Geeignetes Glühen macht es wieder weich. Es nimmt gewöhnliche und Spiegel-Politur an. [Wegen weiterer Angaben vgl. das Original.] BROCH, DEVILLE u. STAS (*a. a. O.*, 140). — Ueber die Härte des Pt als Funktion des At.-Gew. s. RYDBERG. — Pt zeigt die Erscheinung des Erhärtens und Erweichens sehr deutlich. G. T. BEILBY (*Phil. Mag.* [6] **8**, 258; *C.-B.* **1904** II, 758).

d) *Duktilität und Zugfestigkeit.* — Nach Au und Ag das duktilste Metall; läßt sich zu besonders feinem Draht ausziehen; für sich bis zu $^{25}/_{1940}$ mm Dicke, aber in die Mitte eines Silberdrahts eingeschlossen bis zu $^{1}/_{200}$ und selbst bis zu $^{1}/_{1200}$ mm Dicke, nur daß in letzterem Falle der Draht in längeren Stücken nicht zusammenhängend ist. WOLLASTON (*Ann. Phil.* **1**, (1813) 224; *Gilb.* **52**, (1816) 284). Läßt sich zu sehr feinen Blättern schlagen. KLINGENSTEIN (*Kastn. Arch.* **14**, (1828) 162). Ein geringer Gehalt an Ir vermehrt die Härte und vermindert die Duktilität. [Näheres bei Ir und Pt.] Man kann durch Auflösen der Cu-Schicht von ganz dünn mit Pt plattierten Blechen zusammenhängende Platinfolien darstellen, die nur den 3- bis 10-tausendsten Teil einer Linie dick sind. C. BROMEIS (*Dingl.* **116**, (1850) 288). — Besitzt eine größere Festigkeit als Au, eine geringere als Cu. Für einen Draht von 0.410 mm Durchmesser ergibt sich die mittlere Zugfestigkeit in g/qmm bei 0° zu 22.625, 100° zu 19.284, 200° zu 17.277. A. BAUDRIMONT (*Compt. rend.* **31**, (1850) 115; *Ann. Chim. Phys.* [3] **30**, (1850) 310; *Ann.* **76**, (1850) 123; *Pogg.* **82**, (1851) 156). Auch die abs. Festigkeit liegt zwischen der des Au und der des Kupfers. K. KARMARSCH (*Mitt. hannov. Gewerbever.* **1859**, 139; *C.-B.* **1859**, 723). S. a. KARMARSCH (*Jahrb. Polyt. Inst. Wien* **18**, (1834) 54; *Pharm. C.-B.* **1834**, 337). Die langsame Dehnung unter Einw. von konstantem Zug ergibt nach P. PHILLIPS (*Phil. Mag*, [6] **9**, (1905) 527) für einen 0.0506 cm dicken, 5 Minuten mit 8.5 Amp. angelassenen Draht (bei L = Last auf 1 qcm Querschnitt in kg) für b in der Gleichung $x = a + b \log t$ [Kurve im Original]:

L	500	654	771	854	952	1050	1141	1247	1354	1455	1560
$b \times 10^4$	0	1.525	2.265	3.22	5.39	6.73	11.35	26.40	46.40	138.0	Bruch

Bei den abs. Tempp. T° ist die Zugfestigkeit in kg/qcm nach F. A. u. C. L. LINDEMANN (*Nernst-Festschrift, Berlin* **1912**, 264):

T°	20.4	81	290
	8600	7250	5080

— Beim Herstellen von feinem Platindraht können schon kleine auf der Oberfläche haftende Staubkörnchen den Bruch des Drahtes beim Durchgang durch das Zieheisen veranlassen. Bei Fernhaltung jeden Staubs gelingt es leicht, Drähte von $^{1}/_{47}$ mm Durchmesser herzustellen. A. GAIFFE (*Compt. rend.* **85**, (1877) 625; *Dingl.* **240**, (1881) 216). Die Brüchigkeit der für zahnärztliche Zwecke benutzten Platindrähte liegt wahrscheinlich an der Ggw. von nichtmetallischen Verunreinigungen, C oder Phosphor. [Einzelheiten im Original.] W. N. HARTLEY (*Phil. Mag.* [6] **4**, (1902) 86).

e) *Kompressibilität.* — Mittlere Vol.-Aenderung durch 0.987 Atm. zwischen 98.7 Atm. und 5 × 98.7 Atm. 0.20 und 0.22. TH. W. RICHARDS (*Z. Elektrochem.* **13**, (1907) 519; *Z. physik. Chem.* **61**, (1908) 192). Kubische Kompressibilität 0.40, E. GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] **26**, (1908) 398); als Stab 0.40, als Rohr 0.39. GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] **33**, (1910) 1264 [IV]). Lineare Kompressibilität in Million Vol. auf 1 Atm. Druck: 0.1835 (D. 21.5).

J. Y. BUCHANAN (*Proc. Roy. Soc.* 73, 296; *C.-B.* 1904 I, 1642). Die Kompressibilität $\varkappa \times 10^6$ beträgt [Kurve im Original] bei verschiedenen Tempp. nach GRÜNEISEN (IV, 1264; s. a. S. 75):

t^0	−189	+16.8	133	164
$\varkappa \times 10^6$	0.374	0.392	0.401	0.404

— Kompressionsmodul $\times 10^{12}$: 25200. GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] 25, (1908) 845 [III]). — Der Einfluß von Druck ist [Näheres im Original] auf die Elektronendichte $\frac{dN}{N}$ 10^7 (bei 58⁰) +2.14, die elektrische Leitfähigkeit $\frac{d(Nl)}{Nl}$ 10^7 + 19, die freie Weglänge +16.9, die Anzahl der Elektronen im g $\left(\frac{dv}{v} + \frac{dN}{N}\right)$ 10^7 −1.9. E. WAGNER (*Ann. Phys.* [4] 27, (1908) 994).

f) *Elastizität.* — Der Elastizitätskoeffizient (kg/qmm) beträgt 17080 für Pt als Stab, 16770 als Rohr. GRÜNEISEN (IV, 1264). Nach verschiedenen Methoden [Näheres im Original] erhielt GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] 22, (1907) [II]) die folgenden Werte [hinter jeder Zahl die Seite des Originals in ( )] 17170 (811), 17021 (817), 17080 (836). KOHLRAUSCH bei GRÜNEISEN (II, 838) gibt den Wert 17000 an. Bei 18⁰ beträgt der Elastizitätskoeffizient 17020. GRÜNEISEN (III, 845). Als Funktion des Mol.-Gew. und der spez. Wärme ber. sich der Elastizitätskoeffizient zu 12860 bzw. 10980, je nach Annahme der D. des Pt zu 23.54 bzw. 21.5. O. FOERSTER (*Z. Math. Phys.* 1896, 263). — *Aeltere Angaben*: Der Elastizitätskoeffizient beträgt 16275 kg. E. EDLUND (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 22, (1865) 295; *Pogg.* 126, (1865) 565; *Ann. Chim. Phys.* [4] 8, (1866) 257). Elastizitätskoeffizienten (E) und Schallgeschwindigkeiten (S) [die der Luft als Einheit] von verschiedenen Platindrähten [a_1 bzw. a_2 dünner ausgezogener bzw. angelassener, b_1 bzw. b_2 mittlerer ausgezogener bzw. angelassener, c_1 bzw. c_2 bzw. c_3 dicker ausgezogener bzw. angelassener bzw. gerissener Draht] nach G. WERTHEIM (*Compt. rend.* 19, (1844) 229; *Ann. Chim. Phys.* [3] 12, (1844) 385; *Pogg. Ergänz.* 2, (1848) 60) bei 15⁰ bis 20⁰:

		a_1	a_2	b_1	b_2	c_1	c_2	c_3
D.		21.166	20.753	21.275	21.083	21.259	21.207	20.987
E	α	16176	14292	17165	15611	16159	15560	
	β	15928	14373	17153	15355	15814	15683	16748
	γ			17044	15518			
S	α	8.241	7.823	8.467	8.111	8.218	8.074	
	β	8.177	7.845	8.456	8.045	6.130	8.106	8.421
	γ			8.437	8.087			

[Die unter α, β und γ angegebenen Werte beziehen sich auf die Bestimmungsart der Werte aus Längs-, Querschwingungen und Verlängerungen.] Der reciproke Wert des Elastizitätskoeffizienten beträgt aus Transversalschwingungen abgeleitet: 0.0000000358438, aus Biegungsmessungen 0.0000000358600. A. T. KUPFFER (*Compt. rend. annuel de l'Observ. phys. central de Russie* 1852, 1; *Bull. Acad. Pétersb.* 12, (1854) 129; *J. B.* 1853, 119, 121). Ueber die Elastizität von Pt s. a. N. GESEHUS (*J. russ. phys. Ges.* 8, (1876) 311, 356; *Chem. N.* 36, (1877) 39). — Die thermische Aenderung des Elastizitätskoeffizienten beträgt 0.978×10^{-4}. A. WASSMUTH (*Physikal. Z.* 6, (1905) 755). Bei verschiedenen Tempp. betragen E und S [s. oben] für angelassenes Metall (D. 21.083) bei 10⁰ bis 15⁰ 15518 und 8.087, bei 100⁰ 14178 und 7.740, bei 200⁰ 12964 und 7.412; für nicht angelassenes Metall (D. 20.513) bei +10⁰ 15647 und 8.233, bei −15⁰ 16224 und 8.399. WERTHEIM. Veränderung der elastischen Eigenschaften des Pt mit der Temp.: M. CANTONE (*N. Cimento* [4] 4, (1896) 270, 354). Elastizitätskoeffizient von Draht in Abhängigkeit von Temp. und mechanischer Beanspruchung [Zahlenangaben und Kurve im Original]: M. ASCOLI (*Atti dei Linc. Memor.* [5] 4, (1887) 420). Beziehung zwischen Elastizitätsmodul und Wärmeausdehnung: H. SIEGLERSCHMIDT (*Ann. Phys.* [4] 35, 775; *C.-B.* 1911 II, 745). — Verhältnis des adiabatischen zum isothermen Elastizitätskoeffizienten: 1.0014. GRÜNEISEN (II, 843). — Verhältnis von Querkontraktion zu Längsdilatation 0.368, 0.387, GRÜNEISEN (III, 845), für einen Stab oder ein Rohr 0.39. GRÜNEISEN (IV, 1264). — Torsionsmodul bei 18⁰ (kg/qmm) 6220.

GRÜNEISEN (III, 845). Ein dünner hart gezogener, die Nadel eines Galvanometers tragender Platindraht erfährt bei wechselnder Temp. der Umgebung Torsionsänderungen. R. H. M. BOSANQUET (*Phil. Mag.* [5] **24**, (1887) 160). Ein permanent gedrehter Platindraht erfährt durch Temp.-Erhöhung von 15° auf 100° eine (im Vergleich zur ursprünglichen) geringe Vermehrung der Torsion. Durch stärkere Belastung wird die Wrkg. erhöht. H. TOMLINSON (*Phil. Mag.* [5] **24**, 253; *J. B.* **1887**, 226). Torsionselastizität bei verschiedenen Tempp.: G. PISATI (*Gazz. chim. ital.* **6**, (1876) 57; **7** (1877) 61, 173). Ueber die Torsionselastizität von Pt vgl. a. KUPFFER (*Compt. rend. annuel de l'Observ. phys. central de Russie* **1854**, 1; *J. B.* **1855**, 69). — Elastizitätsgrenze bzw. Verlängerungsmaximum für ausgezogenes bei 15° bis 20° 26 bzw. 0.0009, für angelassenes bei 15° bis 20° 14.5 bzw. 0.0023, bei 100° 13 bzw. 0.003, bei 200° 11.12 bzw. 0.005. Widerstand beim langsamen bzw. plötzlichen Reißen bei 15° bis 20° für ausgezogenes 34.10 bzw. 35.0, für angelassenes 23.50 bzw. 25.8, 27.7; Widerstand für angelassenes 23.50 bzw. 25.8, 27.7; Widerstand für angelassenes Pt beim Reißen bei 100° 22.60, bei 200° 19.70. WERTHEIM (*a. a. O.*, 56, 58). — Die elastische Nachwirkung nimmt beim Pt mit wachsender Temp. zu, wenn auch nur in sehr geringem Grade. [Näheres im Original.] E. REHKUH (*Wied. Ann.* **35**, (1888) 494).

g) *Schallgeschwindigkeit.* — Beträgt in Pt 2700 m in der Sekunde. O. D. CHWOLSON (*Lehrb. d. Physik, Braunschweig* **1904**, II, 39). S. a. die Angaben von WERTHEIM unter f).

h) *Innere Reibung.* — Die Unters. der Dämpfungen von Torsionsschwingungen gibt bei verschiedenen Tempp. (Draht von 23.0 cm Länge, 0.8117 mm Durchmesser) die folgenden Dämpfungskoeffizienten C_0 (reduziert auf ∞ kleine Amplituden) und zweite Elastizitätskoeffizienten N:

t°	100	50	0	—80	—195
C_0	2.976	3.457	4.596	4.276	3.024
N	5.769				6.098

Die Dämpfungskoeffizienten sind zu klein, um mit Sicherheit auf ein Gesetz für die Veränderlichkeit der inneren Reibung mit der Temp. zu schließen. Doch wurde C_0 bei 9 Fäden mit verschiedenen Durchmessern bei 0° und —80° stets größer gef. als bei +100° und —195°. Anscheinend identische Platindrähte, nach wechselweisem gleichen Glühen, haben oft sehr verschiedene Koeffizienten C_0. C. E. GUYE u. H. SCHAPPER (*Compt. rend.* **150**, (1910) 963). Ueber die Viskosität von Pt s. a. C. BARUS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **36**, 178; *Phil. Mag.* [5] **26**, 183; *J. B.* **1888**, 258) und GUYE u. S. MINTZ (*Arch. phys. nat.* [4] **26**, 136; *C.-B.* **1908** II, 1225).

i) *Kapillarität.* — Der Kapillaritätskoeffizient beträgt für festes Pt: hart ausgezogen 3025 g, ausgeglüht 2388 g, für fl. 169.04 mg. G. QUINCKE (*Ber. Berl. Akad.* **1868**, 132, 350; *Pogg.* **134**, (1868) 360, 367). — Methylenbromid gibt mit Pt einen konkaven Meniskus. P. PALLADINO (*Giorn. Farm. Chim.* **58**, 5; *C.-B.* **1909** I, 973). — Einfluß einer Wand aus Pt auf die Kapillarität von W. und Benzol: S. L. BIGELOW u. F. W. HUNTER (*J. Phys. Chem.* **15**, 367; *C.-B.* **1911** II, 741). — Ein Platinblech von 18 qcm Oberfläche zeigte selbst bei einer nur 0.23° unterhalb des Taupunktes liegenden Temp. keinen merklichen Wasserbeschlag. E. WARBURG u. T. IHMORI (*Wied. Ann.* 27, (1886) 505). Benetzbarkeit von Platin: F. DEGEN (*Pogg.* **38**, (1836) 449).

k) *Diffusionserscheinungen.* α) *Diffusion von Wasserstoff durch Platin.* — Pt (Röhren von geschmiedetem und 2 mm dicke Röhren von gegossenem) wird in der Glühhitze von H durchdrungen. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. L. TROOST (*Compt. rend.* **56**, (1863) 977; **57**, (1863) 894, 965; *J. B.* **1863**, 23; *Ann.* **130**, (1864) 254; *Compt. rend.* 59, (1864) 102). Das von DEVILLE u. TROOST verwendete Pt war bei niederer Temp. völlig undurchdringlich für H. Bei heller Rotglut gehen in der Minute (in eine Leere hinein) durch ein 1.1 mm dickes Platinblech 489.2 ccm H (durch Kautschuk von 0.014 mm Dicke 127.2 ccm bei 20°). TH. GRAHAM (*Phil. Trans.* **156**, (1866) 399; *Pogg.* **129**, (1866) 580). Die Diffusion von H durch h. Pt [Versuchsanordnung im Original] erfolgt langsamer. Bei Weißglut sind 3 bis 5 Minuten nötig, damit der Druck innerhalb eines 100 ccm fassenden Raumes um 1 mm steigt. Außer dem H-Spektrum wurde nur das sogenannte Verbindungsspektrum erhalten, dessen Ursache noch nicht

aufgeklärt ist. W. W. RANDALL (*Am. Chem. J.* 19, 682; *C.-B.* 1897 II, 612). — Eindringen des an Pt elektrolytisch entwickelten H in das Metall: CROVA (*Mondes* 5, (1864) 210). H. HELMHOLTZ mit E. ROOT (*Ber. Berl. Akad.* 1876, 217; *Pogg.* 159, 416; *C.-B.* 1876, 217) wiesen nach, daß der bei der Elektrolyse okkludierte H sich im Pt durch eine Art Diffusion zu verbreiten vermag. Bestätigt wurden diese Verss. von M. THOMA (*Z. physik. Chem.* 3, 69; *C.-B.* 1889 I, 410). W. NERNST u. A. LESSING (*Nachr. Götting.* 1902, 146; *C.-B.* 1902 II, 241) fanden bei Wiederholung dieser Verss., daß es sich bei der Wanderung galvanischer Polarisation (H und O) durch Pt nicht um wirkliche Diffusionserscheinungen handelt; vielmehr erfolgt der Stromdurchtritt durch Poren, die in dünner Platinfolie vorhanden sind. S. a. L. ARONS (*Wied. Ann.* 46, (1892) 169; 58, (1896) 680). Die Eindringungstiefe für elektrolytisch entwickelten H nimmt an jedem Metall einen bestimmten Wert an, der beim Pt am geringsten ist: 4×10^{-6} mm. J. N. PRING (*Z. Elektrochem.* 19, 255; *C.-B.* 1913 I, 1565). — Die Diffusion von H durch glühendes Pt erfolgt nicht proportional dem jeweiligen Druck des Gases; sondern wird mit abnehmendem Druck größer, als es bei Proportionalität sein sollte. Höchst wahrscheinlich treten nur die At. des H durch das Pt hindurch. Die Größe der Diffusion ist von der Temp. stark abhängig. A. WINKELMANN (*Ann. Phys.* [4] 8, (1902) 404; vgl. a. Bemerkungen zur Arbeit von RICHARDSON, NICOL u. PARNELL [s. u.]: 19, (1906) 1045). Die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt mit Steigerung der Temp. schnell zu, der Temp.-Koeffizient schnell ab. Bei konstanter ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Quadratwurzel des Drucks proportional, welches Ergebnis theoretisch von Angaben WINKELMANN's abweicht, praktisch aber bei den von WINKELMANN verwendeten Drucken (über 10 cm) mit seinen Ergebnissen übereinstimmt. Es läßt sich eine Formel aufstellen, welche die Diffusionsgeschwindigkeit als Funktion der Wanddichte, des Diffusionskoeffizienten der At., der Dissoziationskonstante des H innerhalb des Pt, der Löslichkeit des mol. H im Pt und der äußeren Konz. des Gases darstellt, und die durch die Beobachtungen bestätigt wird. Die Verss. stützen die Annahme, daß die durch h. Pt in einer Atm. von H erzeugte Ionisierung auf Zusammenstößen zwischen den im Pt gelösten H-Atomen beruht. O. W. RICHARDSON, J. NICOL u. T. PARNELL (*Phil. Mag.* [6] 8, 1; *C.-B.* 1904 II, 401). Theoretisches auch bei RICHARDSON (*Phil. Mag.* [6] 7, 266; *C.-B.* 1904 I, 916). Die Einwände gegen die Annahme einer Dissoziation des H von S. N. ST. SCHMIDT (*Ann. Phys.* [4] 13, 747; *C.-B.* 1904 I, 1128) weisen RICHARDSON (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 13 I, 27; *C.-B.* 1905 I, 1210) und WINKELMANN (*Ann. Phys.* [4] 16, 773; *C.-B.* 1905 I, 1362) als unbegründet zurück. Ueber den Dissoziationszustand des durch Pt diffundierenden H s. a. S. GUGGENHEIMER (*Physikal. Z.* 6, 579; *C.-B.* 1905 II, 1080). Bei der Diffusion von H durch Pt werden wahrscheinlich intermediäre Pt-H-Verbb. gebildet. K. VOGEL VON FALCKENSTEIN (*Z. physik. Chem.* 68, (1910) 271). — Die Diffusion von H aus der oberen (der Oxydations-) Flamme des Bunsenbrenners durch Pt hindurch läßt sich nachweisen. [Versuchsanordnung im Original.] Die Menge des diffundierenden H beträgt in der Stunde einige Zehntel mg. Insofern nun der diffundierte H besonders starke reduzierende Wrkg. zeigt [Näheres im Original], kann bei Anwesenheit von Substanzen, deren Reduktions-Prodd. das Pt angreifen, ein Platintiegel auch beim Erhitzen in der oberen Bunsenflamme zerstört werden. W. C. HERAEUS (*Z. angew. Chem.* 20, (1907) 1893). — Die Diffusion von H in Pt ist sicherlich schon bei 576° gut meßbar. A. SIEVERTS (*Z. physik. Chem.* 60, (1907) 199). — Die Eigenschaft des Pt, in glühendem Zustande H diffundieren zu lassen, wurde zur Best. von Gasgleichgewichten verwendet von L. LÖWENSTEIN (*Z. physik. Chem.* 54, (1906) 726). — Infolge der Durchlässigkeit von Pt für H bei höheren Tempp. ist die Atm. in einem Platintiegel beim Glühen stets reduzierend. H. N. MORSE u. W. M. BURTON (*Am. Chem. J.* 10, (1888) 148; *Chem. N.* 57, (1888) 175; *J. Chem. Soc.* 54, (1888) 652).

β) Sonstiges. — Im Gegensatz zu H durchdringen O, N, Cl, HCl, CO_2, CO, CH_4, C_2H_2, Wasserdampf, H_2S und NH_3 das glühende Pt nicht. Die letzteren beiden werden bei dieser Temp. zers., sodaß in Folge davon H diffundiert. Für N scheint das Pt bei Ggw. von H in geringem Grade durchdringbar zu sein. GRAHAM. O und andere Gase diffun-

dieren in Pt nicht. SIEVERTS. O, N und CH_4 dringen nicht durch h. Pt, auch nicht im Gemenge mit Wasserstoff. RANDALL. Die Diffusionsgeschwindigkeit von O in Pt ist äußerst gering. K. BENNEWITZ (*Z. physik. Chem.* **72**, (1910) 218); NERNST u. WERSHOFEN bei BENNEWITZ. — Ein Diffusionsvermögen von Ar oder He durch Pt existiert nicht, auch nicht beim Erhitzen auf 900° bis 950°. W. RAMSAY u. M. W. TRAVERS (*Proc. Roy. Soc.* **61**, 267; *C.-B.* **1897** II, 14). — Ueber die Diffusion von Gasen durch Pt s. a. C. MATTEUCCI (*Compt. rend.* **57**, (1863) 251; *Instit.* **31**, (1863) 253; *Bull. soc. chim.* [2] **5**, (1866) 546; *J. B.* **1863**, 23; *C.-B.* **1864**, 225); über die Diffusionsgeschwindigkeit für Ionen bei hohen Tempp. G. MOREAU (*Compt. rend.* **149**, 118; *C.-B.* **1909** II, 1193). — C (Lampenruß) diffundiert nicht durch Platin. A. COLSON (*Compt. rend.* **93**, (1881) 1074). — Während Pt für Hg undurchdringbar ist, W. KETTEMBEIL (*Studien über elektrolyt. Amalgam-B. u. Verss. zur Metalltrennung durch Amalgam-B., Dissert., Göttingen (Leipzig)* **1903**), A. COEHN u. W. KETTEMBEIL (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 216), diffundieren Amalgame durch Pt und bringen es zum Aufquellen. WILSMORE (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 685). — Pt diffundiert schneller in Bi als in Pb. Die Diffusionskonstante k (in qcm) beträgt bei 492° für die Diffusion des Pt durch Pb in 1 Tage 1.69, in 1 Sekunde 1.96×10^{-5}. [Näheres im Original.] W. C. ROBERTS-AUSTEN (*Phil. Trans.* [A] **187**, (1896) 400; *Proc. Roy. Soc.* **59**, (1895/96) 283; *Min. Ind.* **5**, (1897) 686).

B. *Thermische Eigenschaften.* a) *Spezifische Wärme.* — Spez. Wärme bei 50° abs. 0.0135. J. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* [A] **89**, (1913) 158). Mittlere spez. Wärme von −188° bis −20°: 0.0279, von −190° bis +17°: 0.0279, TH. W. RICHARDS u. F. G. JACKSON (*Z. physik. Chem.* **70**, (1910) 447); bei den Tempp. t° nach W. A. TILDEN (*Proc. Roy. Soc.* **71**, (1903) 220; s. a. *Phil. Trans.* [A] **201**, (1903) 37; **203**, (1904) 139):

t°	−182 bis +15	+15 bis 100	+15 bis 435	0 bis 1000	0 bis 1177
	0.0292	0.0315	0.0338	0.0377	0.0388;

von +17° bis 100°: 0.0326, W. JAEGER u. H. DIESSELHORST (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* **3**, (1900) 269); von 15° bis 100°: 0.03147 (Mittel aus 3 Bestt.), TILDEN (*Chem. N.* **78**, (1898) 18; *Proc. Roy. Soc.* **66**, 244; *C.-B.* **1900** I, 1059); von 100° bis 18°: 0.0324, +18° bis −79°: 0.0311, +18° bis −186°: 0.0293, −79° bis −186°: 0.0277, U. BEHN (*Wied. Ann.* **66**, (1898) 242); bei 0° bis +100°: 323, +8° bis 100°: 327, R. BUNSEN bei M. THIESEN (*Ber. d. physik. Ges.* **6**, (1908) 412); bei +17° bis +92°: 317, GAEDE bei THIESEN; bei 17.8° bis 18.2°: 0.0325, H. KOPP (*Ann. Suppl.* **3**, (1864) 74); bei 12° bis 99°: 0.03243, REGNAULT bei J. W. RICHARDS (*J. Franklin Inst.* **136**, (1893) 184); von 0° bis 100°: 0.0335, 0° bis 300°: 0.0355. DULONG u. PETIT bei RICHARDS. Ohne Temp.-Angabe: 0.03, IRVINE bei RICHARDS, 0.0314. DULONG u. PETIT. — Zur Berechnung der spez. Wärme bei verschiedenen Tempp. sind die folgenden Formeln angegeben worden: 0.0317 + 0.000012 t, J. VIOLLE (*Compt. rend.* **85**, (1877) 543; *Bull. soc. chim.* [2] **30**, (1878) 167; *Phil. Mag.* [5] **4**, (1877) 318); $0.03198 + 3.4 \times 10^{-6}$ t. W. P. WHITE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **28**, (1909) 342). Aus den Daten von VIOLLE, POUILLET [s. unten], BYSTRÖM [s. unten] und WEINHOLD ergibt sich: $k_t = 0.03208 + 0.00000544\ t + 0.0_{10}16\ t^2$. HOLMAN bei J. C. HOADLEY (*J. Franklin Inst.* [3] **84**, 91; *Wied. Ann. Beibl.* **6**, (1882) 864). Aus den Daten von DULONG u. PETIT folgt $k_t = 0.0325 + 0.00001$ t, aus denen von POUILLET: 0.03308 + 0.0000042 t. RICHARDS. [POUILLET selbst gibt nach L. KUNZ (*Ann. Phys.* [4] **14**, (1909) 325) 0.0324 + 0.000004 t an.] Die Formel 0.0317 + 0.000006 t gilt bis 1200°. VIOLLE bei RICHARDS. Bis 250° gilt: $0.032386 + 0.00000094\ t + 0.000000188\ t^2$. Oberhalb 250° steigt die spez. Wärme dann plötzlich stärker an und beträgt bei 300°: 0.034750, während sich nach der Formel

ergeben müßte 0.034360. BYSTRÖM bei RICHARDS. Für die mittlere spez. Wärme gelten die Formeln: von 0° bis 100° $c_m = 0.030595 + 0.0000141$ t, von 0° bis 300°: $0.030456 + 0.00002972\ t + 0.0000000561\ t^2$. W. SCHLETT (*Ann. Phys.* [4] **26**, (1908) 208). — Veränderlichkeit der spez. Wärme mit der Temp. auch bei THIESEN. — Einzelne Zahlenangaben für verschiedene Tempp.: Mittlere Wärmekapazität, bezogen auf die des W. = 1 bei den Tempp. t° nach C. S. M. POUILLET (*Compt. rend.* **3**, (1836) 782; *Pogg.* **39**, (1836) 573):

t°	100	200	300	400	500	600	700	800
c	0.03350	0.03392	0.03434	0.03476	0.03518	0.03560	0.03602	0.03644

t°	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
c	0.03686	0.03728	0.03770	0.03812	0.03854	0.03896	0.03938	0.03980;

nach J. VIOLLE (*Compt. rend.* **85**, (1877) 545):

t°	100	500	1000	1200
c	0.0329	0.0377	0.0437	0.0461

Spez. Wärme s bei den Tempp. t° nach KUNZ (*a. a. O.*, 324) (zum Vergleich unter s_1 die Zahlen von VIOLLE):

t°	930	946	960	1018
s	0.0359	0.0377	0.0377	0.0378
s_1	0.0373	0.0374	0.0375	0.0378

Nach WHITE sind die wahren spez. Wärmen [mittlere für die Temp.-Intervalle bis zu den folgenden Tempp. im Original, wo auch Kurven]:

t°	500	700	900	1100	1300	1500
w	0.0356	0.0368	0.0380	0.0390	0.0400	0.0407

Wahre spez. Wärmen nach BEHN (*a. a. O.*, 266):

t°	+18	0	−79	−186
w	0.0321	0.0318	0.0297	0.0259

S. a. GRÜNEISEN unter d). — Die Ergebnisse für die spez. Wärme von Pt von WEINHOLD sind zu sehr untereinander verschieden, als daß sie von Wert sein könnten. RICHARDS. — Spez. Wärme von Pt, das Spuren von Ir und anderen Platinmetallen enthielt, bei 15° (im Mittel aus 6 Bestt.) 0.032238. A. BARTOLI u. E. STRACCIATI (*Gazz. chim. ital.* **25** I, 389; *C.-B.* **1895** II, 274). Pt, das Ir enthält, hat die spez. Wärmen 0.03369 bei 600°, 0.03430 bei 750°. W. PLATO (*Z. physik. Chem.* **55**, (1906) 736). — Spez. Wärme bei konstantem Vol. 0.0259. Die Temp. des Pt steigt oder fällt um 100°, wenn es um $^1/_{67}$ komprimiert oder dilatiert wird. W. WEBER (*Pogg.* **20**, (1830) 208, 211). Die spez. Wärmen bei konstantem Vol. (c_v) sind in willkürlichen Einheiten bei den Tempp. t° nach O. M. CORBINO (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **22**, I, 684; *C.-B.* **1913** II, 342; *Physikal. Z.* **14**, (1913) 921):

t°	510	740	956	1210	1525
c_v	215	219	225	233	244

Verhältnis der spez. Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Vol. bei 18° 1.019. E. GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] **26**, (1908) 401). Die relative Aenderung der spez. Wärme mit dem Druck ist $0.19\ ^{qcm}/_{kg}$ (wo die Einheit von c_p die spez. Wärme des W. bei Zimmertemp., die Einheit des Drucks $1\ ^{kg}/_{qcm}$). E. GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] **33**, (1910) 77). Ueber die Aenderung der spez. Wärme durch Bearbeitung s. SCHLETT (*a. a. O.*, 201); über eine Beziehung zwischen spez. Wärme, elektrischem Widerstand und Ausdehnungskoeffizienten S. BIDWELL (*Proc. Roy. Soc.* **37**, (1884) 25).

b) *Atomwärme.* — 6.05, W. A. TILDEN (*Chem. N.* **78**, (1898) 18); von +100° bis +18°: 6.3, +18° bis −79°: 6.1, −79° bis −186°: 5.4, BEHN (*a. a. O.*, 242); von −188° bis +20°: 5.45, von +20° bis 100°: 6.3, RICHARDS u. JACKSON; bei 500°: 6.47, bei 1500°: 7.37, CORBINO; bei 50° abs. 2.63. J. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* [A] **89**, (1913) 158).

c) *Wärmeleitfähigkeit.* — Mittlere Leitfähigkeit zwischen 10° und 97°: 0.1861 (in c. g. s-Einheiten für einen Durchmesser von 2.00 mm). J. H. GRAY (*Phil. Trans.* [A] 186, (1895) 185; *Proc. Roy. Soc.* **56**, (1894) 202). Wärmeleitfähigkeit (Mittelwert aus 2 Bestt.) 12.15 (bezogen auf Ag = 1000 : 380). F. CRACE CALVERT u. R. JOHNSON (*Compt. rend.* **47**, (1858) 1069; *Phil. Trans.* **148**, (1858) 354); bei 18.25°: 11.17. G. POLONI (*Rend. Ist. Lomb.* [2] **15**, (1882) 386; *Wied. Ann. Beibl.* **7**, (1883) 37). Das Wärmeleitungsvermögen beträgt zwischen 0° und 800° $w_t = w_0 (1 + (3.64 \times 10^{-3})\, t - (4.0 \times 10^{-7})\, t^2$. E. HAGEN u. H. RUBENS (*Ber. Berl. Akad.* **1910**, 467; *C.-B.* **1910** II, 4). Bezogen auf die des Au = 1000 ist die Wärmeleitfähigkeit 981.0, C. DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys.* **36**, (1827) 422; *Pogg.* **12**, (1828) 282); bezogen auf Ag = 100 in der Luftleere 11.7 bzw. 9.4, in Luft 9.2 bzw. 8.4 (verschiedene Bestt.). Als bester Wert wird 8.4 angesehen. G WIEDEMANN (*Pogg.* **89**, (1853) 530). [Bei WIEDEMANN sind ferner nach anderen noch die folgenden Werte angegeben: 10.5, RIESS; 7.93, BECQUEREL; 10.3. LENZ.] — Pt leitet die an einem Ende einströmende Wärme weder so weit, noch in dem Grade fort wie Ag, Au und Cu, wird aber andererseits unter denselben Umständen sehr viel schneller und intensiver hellglühend als die erwähnten Metalle. N. W. FISCHER (*Pogg.* **19**, (1830) 512). Beim Erhitzen bis 100° verhalten sich die Wärmeüberschüsse von Cu, Fe und Pt wie 12 : 7 : 6, bis 220° wie 43 : 32 : 30. Bei dicken Drähten zeigen Fe und Pt ein entgegengesetztes Verhältnis bei der höheren Temp. gegenüber dem bei niedriger, indem die Verhältniszahlen wie oben sind 20 : 5 : 4 und 26 : 8 : 9. FISCHER (*Pogg.* **52**, (1841) 635).

d) *Ausdehnung durch die Wärme.* — Wahrer linearer Ausdehnungskoeffizient ($\alpha = (1/l_0)$ (dl/dt), wo l_0 eine lineare Dimension bei der Temp. 0° bedeutet) und wahre spez. Wärme c_p (in g-cal.) bei verschiedenen Tempp. nach E. GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] **26**, (1908) 214):

t°	—150	—100	0	100	875
$\alpha \times 16^6$	7.4	7.9	8.9	9.2	11.2
c_p	0.0275	0.0295	0.0318	0.0332	0.042
$\alpha/c_p \times 10^6$	269	268	280	277	267

Die Ausdehnung des Pt zwischen —182° und Zimmer-Temp. erfolgt nach der Formel $l_t = l_0\ (1 + 9.053 \times 10^{-6}\ t + 0.00494 \times 10^{-6}\ t^2)$, KAMERLINGH ONNES u. CLAY (*Comm. from the Phys. Lab. Leiden* Nr. **95b**, (1906) 27; *Verslag Akad. Amst.* **15**, (1906) 151; *Proc. Amsterd. Acad.* **9**, (1906) 199); zwischen —190° und +100° (bestimmt nach der Fizeau'schen Methode) nach $l_t = l_0\ (1 + 8.749 \times 10^{-6}\ t + 0.003141 \times 10^{-6}\ t^2 - 0.00000694 \times 10^{-6}\ t^3)$, K. SCHEEL (*Verh. d. physik. Ges.* **9**, (1907) 3); zwischen — 183° und +16° (bestimmt mit dem Komparator und nach der Fizeau'schen Methode) nach $l_t = l_0\ (1 + 8.911 \times 10^{-6}\ t + 0.00491 \times 10^{-6}\ t^2)$. K. SCHEEL u. W. HEUSE (*Verh. d. physik. Ges.* **9**, (1907) 449; *Physikal. Z.* **8**, (1907) 760). Ausdehnungskoeffizient α : 10^{-8} (867.85 + 0.39 t) bzw. 10^{-8} (863.1 + 0.53 t) bzw. 10^{-8} (869.21 + 0.37 t), FIZEAU bei O. O. J BROCH (*Procès verbaux des séances de 1877 du comité international des poids et mesures, Paris* 1878, 241); 10^{-8} (863.4 + 0.384 t). BROCH. Der Ausdehnungskoeffizient beträgt bei 100° 113, für Ir enthaltendes Pt 105. H. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1097). Ausdehnungskoeffizient bei 40°: 0.00000899. A. H. L. FIZEAU (*Compt. rend.* **68**, (1869) 1125). Mittlerer Ausdehnungskoeffizient zwischen 30° und 1700° 0.00001011 und 0.00000957. Der Ausdehnungskoeffizient nimmt bis 150° schnell, späterhin langsam zu. TH. SELIWANOFF (*J. russ. phys. Ges.* **23**, (1891) 152; *Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 91). Vgl. dazu die Bemerkungen des Verfassers über die Gemeinsamkeit der Arbeit mit V. MEYER usw. in *Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 519. — Die Ausdehnung eines Platinstabs der Länge 483.52 mm bei 0° beträgt [in ( ) die nach der unten folgenden Formel ber. Werte] bei 250° 1.114 (1.113), 500° 2.309 (2.304), 750° 3.570 (3.571), 1000° 4.909 (4.914) mm. Danach berechnet sich die Formel für die Ausdehnung der Länge 1 zu $\lambda = \{8889\ t + 1.274\ t^2\}\ 10^{-9}$. L. HOLBORN u. A. DAY (*Ann. Phys.* [4] **2**, (1900) 509). Lineare Ausdehnung in mm eines 1 m langen Stabes zwischen 16° und t° nach F. HENNING (*Ann. Phys.* [4] **22**, (1907) 638):

t°	—191	+250	+500	+750	+1000
	—1.649	2.158	4.623	7.254	10.051

Linearausdehnung von gehämmertem Pt zwischen 0° und 100° 0.000881. F. C. CALVERT u. R. JOHNSON (*Rep. Brit. Assoc.* **28**, (1858) 46; *J. B.* **1859**, 10). S. a. CALVERT u. G. C. LOWE (*Proc. Roy. Soc.* **10**, 315; *Phil. Mag.* [4] **20**, 230; *J. B.* **1860**, 114; *Chem. N.* **3**, 357; *J. B.* **1861**, 17). Die Ausdehnung beträgt für 10° Erwärmung 0.000091425 (Mittel aus 5 Bestt. mit einem mittleren Fehler von 0.000003042). M. G. VON PAUCKER (*Bull. Acad. Pétersb.* **10**, 209; *J. B.* **1852**, 2). — Formel für die kubische Ausdehnung: $V_t = V_0 (1 + 10^{-4} \times 0.2554\,t + 10^{-6} \times 0.0104\,t^2)$, für die lineare $L_t = L_0 (1 + 10^{-4} \times 0.0851\,t + 10^{-6} \times 0.0035\,t^2)$. A. MATTHIESSEN (*Phil. Trans.* **156**, (1866) 861; *Proc. Roy. Soc.* **15**, (1867) 220; *Pogg.* **130**, (1867) 60). Kubische Ausdehnung zwischen +2° und +38°: 2686. BENOIT bei M. THIESEN (*Ber. d. physik. Ges.* **6**, (1908) 412). — Die Unregelmäßigkeiten der Ausdehnung von Metallen bei hohen Tempp. treten beim Pt am wenigsten auf. LE CHATELIER. — Ausdehnungswärme: H. BUFF (*Pogg.* **145**, (1872) 626; *Phil. Mag.* [4] **44**, (1872) 544). — Der mittlere lineare Ausdehnungskoeffizient ist unter dem Einfluß des Druckes bei —190° bis +17° bzw. bei +17° bis 100° beim Uebergang vom Druck 1 auf 1000 kg/qcm 8.01 und 7.981 bzw. 9.00 und 8.976. GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] **33**, (1910) 76). — Thermische Ausdehnung und Prüfung der Exponentialformel von THIESEN (*Verh. d. physik. Ges.* **10**, (1908) 410) an ihr bei GRÜNEISEN (*a. a. O.*, 35). — Ueber die Ausdehnung als Funktion des At.-Gew. s. H. F. WIEBE (*Ber.* **11**, 610; *C.-B.* **1878**, 385). — Beziehung (im Verhältnis zu anderen Elementen) zwischen Schmp. und Ausdehnungskoeffizient: TH. CARNELLEY (*Ber.* **12**, (1879) 439); LÉMERAY (*Compt. rend.* **131**, (1900) 1291; *C.-B.* **1901** I, 244).

e) *Schmelzpunkt.* α) *Zahlenangaben.* — Schmilzt bei 1789°, L. HOLBORN u. VALENTINER (*Ann. Phys.* [4] **22**, (1907) 1); an der Luft bei 1755°, A. L. DAY u. R. B. SOSMAN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **29**, (1910) 161); 1753°, C. W. WAIDNER u. G. K. BURGESS (*Bull. Bur. Stand.* **3**, (1907) 205. 208); im elektrischen Vakuumofen bei 2 mm Druck auf Kohle bei 1745° bis 1755°, O. RUFF mit O. GOECKE (*Ber.* **43**, (1910) 1571), O. GOECKE (*Der elektr. Vakuumofen, Dissert., Danzig* **1911**), O. RUFF u. O. GOECKE (*Z. angew. Chem.* **24**, 1459; *C.-B.* **1911** II, 1412); bei 1745°, W. NERNST u. H. VON WARTENBERG (*Verh. d. physik. Ges.* **8**, (1906) 48); 1710° (best. mit einem Thermoelement; ber. aus der schwarzen Temp. nach WIEN 1729°, nach KIRCHHOFF 1718°), HOLBORN u. F. HENNING (*Ber. Berl. Akad.* **12**, (1905) 331); 1710 ± 5°. J. A. HARKER (*Proc. Roy. Soc.* [A] **76**, 235; *C.-B.* **1905** II, 371). Die Berechnung des Schmp. ergibt als maximalen Wert 1775°. J. W. RICHARDS (*J. Franklin Inst.* **136**, (1893) 186). Die Differenz der Schmpp. von Pt und Pd beträgt 204°, NERNST u. VON WARTENBERG; 207°. HOLBORN u. VALENTINER; WAIDNER u. BURGESS (*a. a. O.*, 163). Schmp. (Messung der Tempp. mit dem optischen Pyrometer) eines horizontalen Drahtes beim Durchleiten des elektrischen Stroms bei 1690° (Mittelwert), bei vertikalem Draht 1710°. Im Meker-Gebläse Brenner schm. Pt äußerst leicht, im Mittel bei 1740°; im Gebläse erhält man Werte zwischen 1700° und 1750°, je nachdem man die Oxydations- oder Reduktionsflamme anwendet. Die Verschiedenheiten der angegebenen Schmpp. beruhen wohl auf der Natur des Gas-Mittels, in dem die Schmelzung stattfindet. C. FÉRY u. C. CHÉNEVEAU (*Compt. rend.* **148**, (1909) 403). Die Verschiedenheiten in den Angaben über den Schmp. des Pt, soweit er durch die Strahlungsmethode bestimmt ist, beruhen zum großen Teil auf der Ungewißheit über den Wert der Konstanten C_2 in der Wien'schen Gleichung $J = C_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda \vartheta}}$. Aus den von NERNST u. VON WARTENBERG bzw. HOLBORN u. VALENTINER bzw. WAIDNER u. BURGESS erhaltenen Daten [s. oben] erhält man bei gleicher Anwendung von 14500 für C_2: 1751° bzw. 1770° bzw. 1753°. WAIDNER u. BURGESS (*Compt. rend.* **148**, (1909) 1178). — Aeltere Angaben über den Schmp. des Pt: 1460° bis 1480°, E. BECQUEREL (*Compt. rend.* **57**, 855; *Ann. Chim. Phys.* [3] **68**, 49; *Instit.* **31**, 369; *J. B.* **1863**, 25); 1560° bis 1580°, BECQUEREL (*Compt. rend.* **55**, (1862) 826); 1700°, PICTET (*Phil. Mag.* [5] **7**, (1879) 446); 1725°, SEGER (*5. General-Vers. d. Ver. D. Fabrikant. f. feuerf. Prodd.*; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **44**, (1885) 181); 1757°, BARUS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **48**, (1894) 332; *Messungen hoher Tempp., Leipzig* **1892**); 1760°, W. HOLMAN, R. R. LAWRENCE u. L. BARR (*Phil. Mag.* [5] **42**, (1896) 47); 1775°, ERHARD u. SCHERTEL (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **38**. (1879) 127), J. VIOLLE (*Compt. rend.* **89**, (1879) 703; *Bull. soc. chim.* [2] **35**, (1881) 434); 1779° (aus der Formel für die spez.

Wärme $\gamma_t = 0.0317 + 0.000012\,t$ (doch dürfte der wahre Schmp. einige Grade tiefer liegen, da das Ansteigen der spez. Wärme mit der Temp. in der Nähe des Schmp. ohne Zweifel schneller wird), VIOLLE (*Compt. rend.* **85**, (1877) 546); 1780°, HOLBORN u. W. WIEN (*Wied. Ann.* **56**, (1895) 376); 1900°, DEVILLE (*Compt. rend.* **56**, (1863) 195); 2000°, DEVILLE u. DEBRAY nach WATT (*Dictionary of Chemistry* III, 74) bei TH. CARNELLEY (*Melting and boiling point tables, London* **1885**, 10); 2000°, PICTET (*Compt. rend.* **88**, (1879) 1317), QUINKE bei CARNELLEY, MARSHALL-WATTS (*Phil. Mag.* [4] **45**, (1873) 89; *J. Chem. Soc.* **26**, (1873) 461); unter 2100°. DEWAR (*Phil. Mag.* [4] **44**, (1872) 465; *J. Chem. Soc.* **26**, (1873) 239); 2200°, VAN DER WEYDE nach KNIGHT (*Dictionary of Mechanics, London*) bei CARNELLEY; 2533°, MOTT (*Chemist's Manual, New York* **1877**) bei CARNELLEY; 2534°. PLATTNER nach WATT (*Dictionary of Chemistry* III, 955) bei CARNELLEY. Beginnt unter 2950° Fahrenheit zu schmelzen. HOADLEY (*Chem. N.* **47**, (1883) 171; *J. Chem. Soc.* **44**, (1883) 770).

β) *Sonstiges.* — Ganz dünner Platindraht (1/40 mm Dicke) schm. in der Kerzenflamme. Der auf dem Pt niedergeschlagene C erniedrigt den Schmp. des Pt nicht wesentlich. W. N. HARTLEY (*J. Chem. Soc.* **69**, 846; *Chem. N.* **73**, 229; *C.-B.* **1896** II, 4). Pt (50 g) schm. in einem Tiegel von Gaskohle, der in einem hessischen Tiegel steht, schon im Gaskohlenfeuer einer Esse, deren Schornstein 30 m hoch und 1.2 m weit ist. H. VIOLETTE (*Compt. rend.* **75**, 1027; *Ann. Chim. Phys.* [4] **27**, 469; *C.-B.* **1872**, 785). Das Pt enthielt vielleicht Spuren von C, Si oder S, die den Schmp. wesentlich erniedrigt haben würden. DUMAS (*Compt. rend.* **75**, 1027; *C.-B.* **1872**, 786). Vgl. H. DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **46** (1856) 199). Schm. im Fokus der Düse eines mit Holzkohlen geheizten Hochofens. C. AUBEL (*Dingl.* **165**, (1862) 278; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **21**, (1862) 392). Die Schmelzung erfolgte wohl nur infolge der Legierung mit Kohlenstoff. Reines Pt von nur 0.5 mm Stärke kann selbst durch das zum Platinschmelzen gebräuchliche Knallgasgebläse nicht geschm. werden, wenn man einerseits ein Gemisch von gleichen Vol. O und Luft und andererseits Leuchtgas, ersteres unter einem Druck von 6 bis 8 cm Hg, anwendet. W. HERAEUS (*Dingl.* **167**, (1863) 132; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **22**, (1863) 256). Replik dagegen: C. AUBEL (*Dingl.* **168**, (1863) 28; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **22**, (1863) 272). Schm. für sich als äußerst dünner Draht schon in der Leuchtgasflamme, aber, obwohl es unter den Platinmetallen am leichtesten schmelzbar ist, DEVILLE u. DEBRAY, bei größeren Massen auch im heftigsten Essenfeuer nicht. Nach FARADAY u. STODART (*Ann. Chim. Phys.* **21**, (1822) 623) schmilzt es hierbei unvollkommen. Während ein dünner Draht im Bunsenbrenner schm., erstarrt die dabei entstehende Perle. CH. FÉRY (*Compt. rend.* **137**, (1903) 909; *C.-B.* **1904** I, 142). Ist in Form einer feinen Spitze in der Lötrohrflamme schmelzbar, wenn man dem Strahlungswärmeverlust vorbeugt. W. SKEY (*Trans. New Zealand Inst.* **2**, (1869) 155; *Chem. N.* **22**, (1870) 268; *C.-B.* **1871**, 87). Ist [Näheres im Original] im Kohlengebläseofen schmelzbar. V. MEYER (*Ber.* **29**, 850; *C.-B.* **1896** I, 1189). Mittels eines guten Schmiedegebläses schm. Pt im Kalktiegel in einem SEFSTRÖM'schen Ofen, in dem kleine stark gebrannte Koksstücke verbrannt werden. DEVILLE. Im O-Leuchtgas-Gebläse lassen sich große Massen Pt schm. und bis zum Verdampfen erhitzen. DEVILLE u. DEBRAY. Das Schmelzen gelingt auch in der durch O angefachten A.- oder NH_3-Flamme. Schon 1836 schmolz HARE (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **4**, (1847) 39) 28 Unzen Pt auf einer Kalkunterlage vor dem Knallgasgebläse. REICH (*J. prakt. Chem.* **33**, (1844) 477) schmolz mittels eines kleinen CO-O-Gebläses unter dem gewöhnlichen Druck eines Gasometers 1.25 g Pt auf einer Unterlage von Magnesit. Schm. im Brennpunkt eines Brennglases von 3 Fuß Durchmesser in wenigen Sekunden. BRETTELL (*Breslau. Gewerbebl.* **1860**, Nr. 16; *Dingl.* **157**, (1860) 399). — Pt geht vor dem Flüssigwerden in einen breiigen Zustand über. J. VIOLLE (*Compt. rend.* **85**, (1877) 546). — Die Schmelzpunktserniedrigung durch 1 Atm. Drucküberschuß ber. sich zu 0.084°. Um das Metall bei 27° zu schm., wäre ein Druck von 46000 Atm. nötig. J. JOHNSTON (*Z. anorg. Chem.* **76**, (1912) 365; *J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 788). — Größere, 500 bis 600 g betragende Mengen geschm. Pt spratzen bei schnellem, nicht bei langsamem Erkalten. DEVILLE u. DEBRAY. Auch kleinere Mengen spratzen bei 0.5 cm Sauerstoffdruck und entsprechend weiterer Ausströmungsöffnung. HERAEUS. — Aeltere Angaben über Schmelzen von Pt durch den elektrischen Strom: J. G. CHILDREN (*Phil. Trans.* **105**, (1815) 374; *Ann. Chim.* **96**, (1815) 120; *Gilb.* **52**, (1816) 353); P. RIESS (*Abh. Berl. Akad.* **1845**, 89; *Ber. Berl. Akad.* **1845**, 185; *Pogg.* **65**, (1845) 481); C. DESPRETZ (*Compt.

rend. **29**, (1849) 545; *Ann. Min.* [4] **19**, (1851) 333). — Beziehung zwischen Schmp. und At.-Vol.: W. Crossley (*Chem. N.* 2, (1860) 88); diesen beiden und dem elektrischen Widerstand: Stein (*Physikal. Z.* **13**, (1912) 287).

f) *Latente Schmelzwärme.* — Sie beträgt 27.18. J. Violle (*Compt. rend.* **85**, (1877) 546). Dividiert man die gesamte Wärme, die nötig ist, um Pt von —273° auf seinen Schmp. zu erwärmen (83.40 Cal.) durch 3, so erhält man den Wert für die latente Schmelzwärme des Metalls 27.80, während Pionchon beobachtete 27.18. J. W. Richards (*J. Franklin Inst.* **136**, (1893) 119; vgl. a. *Chem. N.* 75, (1897) 278). Bei einer im Hg-Bogen aus Draht zusammengeschmolzenen Pt-M. leuchtete das Pt im Augenblick des Erstarrens plötzlich kurz und sehr hell auf, wohl infolge der frei werdenden Schmelzwärme. L. Arons (*Wied. Ann.* **58**, (1896) 82). — Wegen theoretischer Beziehungen der latenten Schmelzwärme zu der anderer Elemente s. N. F. Deer (*Chem. N.* 71, 314; *C.-B.* **1895** II, 345).

g) *Sieden, Verflüchtigung, Zerstäubung.* — [Ueber Kathodenzerstäubung s. bei elektrischen Eigenschaften.] — 400 g lassen sich im elektrischen Ofen mit 450 Amp. und 60 Volt in einigen Minuten zum Sieden bringen. H. Moissan (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1431; *Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 825; *Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, (1896) 136). Im elektrischen Ofen werden 50 g Pt inmitten von geschm. CaO zum Sieden gebracht. Moissan (*Compt. rend.* **134**, (1902) 136). Beim Erhitzen von 150 g Pt im Kohlentiegel im elektrischen Ofen mit 500 Amp. und 110 Volt während 5 ($5^1/_2$) Minuten werden 12 (19) g verflüchtigt. Das Sieden tritt unter den verschiedensten Bedingungen mit großer Regelmäßigkeit auf. Das fl. Metall dest. ebenso leicht wie W. bei 100°. Nach dem Erkalten schließt das im Tiegel verbliebene Pt Graphit ein. [Ueber die erhaltenen Kristalle s. S. 49.] Moissan (*Compt. rend.* **142**, (1906) 192; *Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 272). Läßt sich in der Leere schon bei 540°, also in Glasgefäßen, verdampfen, dagegen nicht bei 538° (trotz 8-stündigen Erhitzens). [Einzelheiten der Verss. im Original.] A. Knocke (*Ber.* **42**, (1909) 208). Sublimation unterhalb des Schmp.: A. Guntz u. H. Bassett jr. (*Bull. soc. chim.* [3] **33** (1905) 1306; *C.-B.* **1906** I, 440). — Der Dampfdruck bei 200° und 25 mm Druck beträgt 0.000 000 26 mm. Diese Zahl ergibt sich aus der Menge des bei 200° aus einem mit Pt gesättigten Amalgam mit dem Hg übergehenden Pt. Weiter erhält man aus dieser Zahl die Anzahl Atome Pt in je einem ccm Raum oder Gas, die sich mit dem Pt im Gleichgewicht befinden, bei 200° zu etwa 5 Billionen. G. A. Hulett (*Phys. Rev.* **33**, (1911) 310). — Ist das beständigste und unveränderlichste aller bekannten Metalle. Verliert bei mehrstündigem Erhitzen vor dem Gebläse nicht an Gew. [Zahlen im Original.] Verflüchtigt sich auch nicht sicher beim Schmelzen in Sauerstoff. Broch, Sainte-Claire Deville u. Stas (*Procès verbaux des séances de 1878 du comité intern. des poids et mesures, Paris* **1879**, 139). Ist selbst bei den höchsten erreichbaren Tempp. nicht flüchtig. F. Mylius u. F. Foerster (*Ber.* **25**, (1892) 675). Die Flüchtigkeit beträgt, die des Au = 100 gesetzt, 44.00. [Einzelheiten im Original.] W. Crookes (*Chem. N.* **63**, (1891) 287). Ist auch bei längerem Erhitzen auf etwa 900° nicht flüchtig. Nach zweistündigem Erhitzen auf 1300° im elektrischen Widerstandsofen Gew.-Verlust von 0.019 %, der nach 30-stündigem Erhitzen auf 0.245 % anwächst und auf Sublimation zurückzuführen ist. Sir W. Crookes (*Proc. Roy. Soc.* [A] **86**, 461; *C.-B.* **1912** II, 232). Ist im Knallgasgebläse nicht flüchtig. W. N. Hartley (*Chem. N.* **67**, (1893) 279). In der nicht reduzierenden Bunsenflamme bedeckt sich Pt mit einer grauen Schicht, ohne aber an Gew. zu verlieren oder zuzunehmen. Die graue Schicht ist also wohl auf eine mol. Aenderung des Pt zurückzuführen. Erdmann (*J. prakt. Chem.* **79**, (1860) 117). S. hierzu Crookes (*Select Methods in chemical Analysis, 2. Aufl.*, 681). Die Konstanz des Gew. wurde bestätigt von R. W. Hall (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, (1900) 495). Dagegen erhielt in einer Bunsenflamme, die genügend reduzierte, um etwas C auf dem

Pt niederzuschlagen, in 30 Minuten einen 10 mg Pt enthaltenden 22 mg schweren Beschlag Rémont (*Bull. soc. chim.* [2] 35, (1881) 486). — Verflüchtigt sich im Kalkofen bei etwas höherer Temp. als seinem Schmp. mit bemerkenswerter Leichtigkeit. Nach der Menge des verflüchtigten Metalls ist in manchen Fällen ein Sieden anzunehmen. H. Sainte-Claire Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] 46, (1856) 199). Verflüchtigt sich aus dem Platinlüster auf glasiertem Porzellan im freien Gutofenfeuer während des Porzellanbrandes. Bei derselben Temp. schm. Platinmohr in einem kleinen Porzellantiegel zu kleinen metallisch glänzenden Kügelchen. L. Elsner (*Chem.-techn. Mitt.* (*Elsner*) 7, (1857/58) 36; *J. prakt. Chem.* 99, (1866) 258). Verflüchtigt sich (aus $PtCl_4$) schon in der Muffel bei sehr allmählichem Erhitzen. [Ueber die dabei gebildeten Kristalle s. S. 49.] L. Pigeon (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 442). Der Gew.-Verlust an Pt-Tiegeln (0.016 g in 12 Stunden) bei anhaltendem Glühen [weitere Angaben s. bei Verwendung] liegt an der B. und Verflüchtigung von Platinkarbid, das sich um so leichter bildet, je rauher die Oberfläche ist. F. Stolba (*Dingl.* 198, 177; *C.-B.* 1870, 737). — Vorgewärmtes verdampft in reinem O bei der so erzeugten hohen Temp. teilweise. C. Zenghelis (*Z. physik. Chem.* 46, 287; *C.-B.* 1904 I, 425). Ist in Cl bei Gelbglut durchaus flüchtig. L. J. Troost u. P. Hautefeuille (*Compt. rend.* 84, (1877) 947; *Ber.* 10, (1877) 1172); F. Seelheim (*Ber.* 12, (1879) 2067; *J. Am. Chem. Soc.* 1, (1879) 479; *Bull. soc. chim.* [2] 34, (1880) 351). Dabei spielt die Zeit eine große Rolle: Nach einstündigem Erhitzen auf 1750° im äußerst lebhaften trocknen Cl-Strom wurde 1% Pt verflüchtigt. V. Meyer (*Ber.* 12, (1879) 2203).

Pt gibt schon bei 500° materielle Teilchen ab [Versuchsanordnung im Original], allerdings in so geringer Menge, daß ein Gewichtsverlust selbst nach tagelangem Erhitzen auf diese Temp. nicht nachweisbar ist. Erst bei 1000° bis 1100° läßt er sich mit der Wage feststellen. Die Tatsache, daß dieser Verlust in O nahezu dem Gasdrucke proportional ist, deutet auf die B. eines endothermen Oxyds hin. Verss. mit einer „Gaskammer mit konstantem Vol.“, bei denen die Verluste des Pt und des O bestimmt wurden, ergaben Resultate, die dem Verhältnis Pt:2O (bei Luft 2Pt:O) nahe kamen. Der Betrag der Zerstäubung nimmt mit dem Druck des umgebenden O ab. [Weitere Einzelheiten und Erscheinungen, die die Oxydbildungs-Theorie stützen, im Original.] J. H. T. Roberts (*Phil. Mag.* [6] 25, 270; *C.-B.* 1913 I, 1098). — Wird beim Durchleiten von Elektrizität durch die Erwärmung zerstäubt. P. Riess (*Abh. Berl. Akad.* 1845, 89; *Ber. Berl. Akad.* 1845, 185; *Pogg.* 65, (1845) 481). Verliert beim Durchleiten von Elektrizität in der Leere an Gewicht. T. A. Edison (*Proc. Amer. Assoc.* 1879, 173; *Chem. N.* 40, 152; *J. B.* 1879, 1090). Dünner Pt-Draht verliert beim Durchleiten eines starken elektrischen Stroms durch ihn an Dicke und Gew., während sich die Glaskugel, in der er sich befindet, mit farbigen bzw. metallischen Flecken bedeckt. Nahrwoldt (*Wied. Ann.* 31, (1887) 467). Der Belag des Glases verschwindet in sehr stark evakuierten Röhren. Notwendige Bedingung für das Zerstäuben ist das Entweichen okkludierten Gases: Glühendes von okkludiertem Gas befreites Pt zerstäubt nicht mehr. Dagegen tritt die Zerstäubung sofort wieder ein, wenn dem Metall eine neue Gasbeladung erteilt ist. [Tabellen mit Angaben des Charakters des erhaltenen Beschlages im Original.] A. Berliner (*Wied. Ann.* 33, (1888) 291). Die Stärke der Zerstäubung eines elektrisch zum Glühen gebrachten Platindrahtes in atmosphärischer Luft von Atm.-Druck nimmt um so mehr ab, je länger geglüht wird (bei 6 maligem Glühen nimmt der Glühverlust ab von 0.68% beim ersten bis 0.11% beim sechsten Vers.). Die Zerstäubung ist in trockner und feuchter Luft gleich stark, und ihre Stärke bleibt ungeändert, wenn der Draht von einem zur Erde abgeleiteten Messingrohr umgeben wird. Die Zerstäubung nimmt mit abnehmendem

Luftdruck ab (bei zweistündigem Glühen bei 760 mm 1.65 % Verlust, 1.25 mm 0.64 %). In H findet sie nicht statt, auch nicht bei heller Weißglut; in N nicht, oder nur sehr schwach (nach 2 Stunden in N von 760 mm 0.002 % Verlust, in N von 3 mm kein Verlust). Das Zerstäuben in der Luft ist durch deren Gehalt an O bedingt. W. STEWART (*Wied. Ann.* **66**, (1898) 90). In Wasserdampf oder in CO_2 ist bis 1300° eine Zerstäubung nicht wahrzunehmen. J. LANGMUIR (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 1379). Beim elektrischen Erhitzen von Platindrähten in einem Glasrohr bis fast zum Schmelzen der Drähte nimmt das Gew. ab beim Durchleiten oxydierender Gase, während es bei Anwendung indifferenter oder reduzierender fast konstant bleibt. Es bildet sich wahrscheinlich ein in der Hitze flüchtiges Platinoxyd, das sich beim Abkühlen zers. Der Spiegel, der sich im Glasrohr absetzt, besteht aus Pt. R. W. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, 494; *C.-B.* **1900** II, 717). — Bei 900° verliert Platinfolie (gewöhnliches, etwas Ir enthaltendes Pt) von etwa 530 qcm Oberfläche im elektrischen Ofen nach 2 stündigem Erhitzen 1.6 mg, nach weiteren 2 Stunden 1.4 mg, nach weiteren 2 Stunden 0.9 mg; nach 2 stündigem Erhitzen auf 1020° 1.5 mg. Das Aussehen der Folie ist nun rauh, wie das von mit Königswasser behandeltem Pt. Nach Behandlung mit Königswasser oder Polieren mit Bimsstein steigt die Zerstäubung wieder: Verlust in 2 Stunden bei 1020°: 5.6 mg. Der Glühverlust von reinem Draht (38 cm lang und 1 mm Durchmesser) (0.001 % Fe, kaum Spuren von Ir) durch einen Strom von 5.15 Amp. beträgt nach je 1/2 Stunde 0.55 mg, 0.27 mg, 0.5 mg, nach Behandlung mit Königswasser 0.8 mg. Mit den im Pt vorhandenen Verunreinigungen hat demnach die Verflüchtigung kaum etwas zu tun. Sie beginnt bei etwa 800° bemerklich zu werden, beträgt bei 900° im Maximum in der Stunde etwa 0.25 mg auf 100 qcm Oberfläche, bei 1000° 1 mg. In der Leere oder in einer sauerstofffreien Atm. tritt sie nicht ein. Wahrscheinlich gibt es endothermische Verbb. der Platinmetalle mit O, die bei höheren Tempp. beständig sind, bei niederen dagegen sich zers. Das Spratzen von geschm. Pt beim Abkühlen mag wohl auch auf der Ggw. solcher Verbb. und ihrer Zers. unter Freiwerden von O in der Lsg. berühren. [Weitere Einzelheiten im Original.] G. A. HULETT u. H. W. BERGER (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1513). Die Gew.-Abnahme von 0.1 bzw. 0.2 mm dicken, 5 mm breiten, 78 mm langen Metallstreifen beträgt nach einstündigem Glühen in der Luft bei 1670° 7.0 mg bzw. 6.3 mg, bei 1550° 2.2 mg. Ein ausgesprochen zeitlicher Gang in der Abnahme ist nicht wahrzunehmen. Bei Atm.-Druck ist die Zerstäubung in O fünfmal größer als in Luft. Sie nimmt in verd. Luft auf die Hälfte ab und ist in N sehr gering (überhaupt wohl nur infolge der im N enthaltenen 1.7% O vorhanden). Beim Glühen in hoher H-Leere wurde keine Zerstäubung gefunden. [Zahlenangaben im Original.] L. HOLBORN, F. HENNING u. L. AUSTIN (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* **4**, (1904) 88); HOLBORN u. HENNING (*Ber. Berl. Akad.* **1902**, 936; **1903**, 245). Zerstäubt bei Gelbglut in vorbei geblasenem O stark und schmilzt durch. F. FISCHER u. H. MARX (*Ber.* **39**, (1906) 2562). Die Zerstäubung von glühendem Pt nimmt durch Ggw. selbst sehr geringer Mengen von O im umgebenden Gase auffällig zu. Doch ist diese Zunahme bei der Kathodenzerstäubung [Näheres s. S. 108] nicht wahrnehmbar: Von einer Platinkathode zerstäuben unter gleichen Bedingungen in He 0.1 mg, in He mit 14 % Luft 0.1 mg, He mit 10 % O 0.2 mg, O 1.9 mg, N 1.2 mg. V. KOHLSCHÜTTER u. TH. GOLDSCHMIDT (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 226); GOLDSCHMIDT (*Dissert., Straßburg* **1908**). Ueber glühendes Pt gegangene völlig ausgetrocknete Luft erhält einen großen Spannungskoeffizienten, welche Eigenschaft durch längeres Stehen wieder verloren geht. Diese Erscheinung wird dadurch erklärt, daß von Pt so kleine Teilchen, daß sie sich längere Zeit schwebend erhalten können, abgeschleudert werden, sich durch Adsorption mit verdichteten Gasschichten überziehen und diese beim Erhitzen zum Teil loslassen. H. KAYSER (*Wied. Ann.* **34**, 607; *J. B.* **1888**, 175). — Pt, das durch den elektrischen Strom zu blendender Weißglut

erhitzt wird, zerstäubt in NO sehr stark, intensiver als in Luft. F. EMICH (*Ber. Wien. Akad.* [II^b] **101**, (1892) 100). — Platinelektroden zerstäuben bei B. eines Lichtbogens in Cl, Br oder J enthaltender Luft sehr stark. W. MUTHMANN u. H. HOFER (*Ber.* **36**, (1903) 442). — Die Eigentümlichkeit der Pt-Metalle, in stark erhitztem festen Zustande Teilchen abzugeben, scheint in erster Linie wohl durch den hohen Schmp. bedingt zu sein. HOLBORN, HENNING u. AUSTIN. — Legierungen des Pt mit andern Metallen werden sich vermutlich schwerer als reines Pt zerstäuben lassen. H. FREUNDLICH (*Z. physik. Chem.* **44**, (1903) 153). — Luft, der man durch Befreiung von Staub die Fähigkeit genommen hat, aus W.-Dampf Wolken zu bilden, erlangt diese Fähigkeit, wenn man in ihr einen Platindraht durch den elektrischen Strom zum Glühen erhitzt, wieder. O. LODGE (*Nat.* **31**, (1885) 268).

h) *Verschiedenes.* — Die kritische Temp. des Pt beträgt (ber. aus Hg = 1000°) 7000°. C. M. GULDBERG (*Förh. Vid. Selsk. Christiania* **1887**, 4; *Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 234). — Zustandsgleichung für Platin: M. THIESEN (*Ber d. physik. Ges.* **6**, (1908) 604; *Verh. d. physik. Ges.* **10**, (1908) 414). — Eigentümliche Erwärmung dünner Platindrähte: LE BEL (*Compt. rend.* **152**, 129; *Ann. Phys. Beibl.* **35**, (1911) 1262). — Ueber die Reflexion von Wärme an poliertem Pt s. P. DESSAINS (*Compt. rend.* **74**, 1102, 1185; *Phil. Mag.* [4] **43**, 544; **44**, 77; *J. B.* **1872**, 103). — Die Dissoziationswärme wird bei Pt sehr klein sein. J. KOENIGSBERGER u. K. SCHILLING (*Physikal. Z.* **9**, (1908) 348). — Wärmeverlust durch Strahlung einer geschwärzten Platte bei 100° gegenüber einer Umgebung von gewöhnlicher Temp. $\delta = 5.67 \times 10^{-12}$ Watt/qcm Grad^4. G. A. SHAKESPEAR (*Proc. Roy. Soc.* [A] **86**, 180; *C.-B.* **1912** I, 1171). — Die absolute Wärmestrahlung beträgt für einen blanken Platindraht bei 408°: 378.8×10^{-4} cal. für 1 Sekunde/qcm, bei 505°: 726.1×10^{-4} cal., bei einer Temp. der Umgebung von etwa 15°. J. T. BOTTOMLEY (*Proc. Roy. Soc.* **42**, 357, s. a. 433; *J. B.* **1887**, 209, s. a. 336). Ueber die von einer Platinoberfläche bei hohen Tempp. zerstreute Wärme s. J. E. PETAVEL (*Phil. Trans.* [A] **197**, (1901) 229). — Während andere Metalle (so Pb, Au, Sn) bei sorgfältiger Anpassung der Berührungsflächen aneinander auch unabhängig vom Luftdruck haften, fehlt diese Erscheinung an Pt (nach 4stündiger Erhitzung auf 400°) fast völlig. W. SPRING (*Z. physik. Chem.* **15**, (1894) 69; *J. Chem. Soc.* **68**, (1895) 37). — Läßt sich bei Weißglut schweißen. [Aeltere Angabe.] [Vgl. den Abschnitt über mechanische Verarbeitung des Pt, S. 44.]

C. *Optische Eigenschaften.* a) *Farbe.* — Grauweiß. Das durch Schmelzen gefeinte ist weißer als gewöhnliches. DEVILLE u. DEBRAY. Das durchgehende Licht in dünnen Metallschichten hat eine grauliche Farbe. H. L. BARVIŘ (*Ber. Böhm. Ges.* **1906**; *N. Jahrb. Miner.* **1908** I, 170). Dünne durch Kathodenzerstäubung dargestellte Platinschichten sehen im durchscheinenden Lichte graublau aus. A. PARTZSCH u. W. HALLWACHS (*Ann. Phys.* [4] **41**, (1913) 256). Ist in dünner Schicht für durchscheinendes Licht grau, mit einem schwachen Stich ins Bläuliche. Erhält bei dickerer Schicht einen Stich ins Bräunliche, Sepiafarbige, wird dann bräunlichgelb, endlich tiefgelb und selbst, in den dicksten Schichten, orangegelb. A. W. WRIGHT (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **13**, (1877) 52; **14**, (1877) 175). Durch Verdampfen von Platinelektroden in trockner Luft erzeugte Platinteilchen haben eine dunkelbraune Farbe (wie die kolloide Lsg.). F. EHRENHAFT (*Physikal. Z.* **11**, (1910) 619). — Dichroismus konnte nicht beobachtet werden. A. KUNDT (*Wied. Ann.* **27**, (1886) 71).

b) *Reflexion.* — [S. a. Abschnitt i).] — Die optischen Konstanten des Pt, gemessen an einem durch Kathodenzerstäubung dargestellten *Spiegel*, (φ = Haupteinfallswinkel, λ = Wellenlänge, ψ = Hauptazimut, $\varkappa$ = Absorptionsindex, n = Brechungsindex, $n\varkappa$ = Absorptionskoeffizient, R = Reflexionsvermögen in %, R' = dasselbe nach RUBENS) betragen nach K. FÖRSTERLING u. V. FRÉEDERICKSZ (*Ann. Phys.* [4] **40**, (1913) 228):

φ	λ	ψ	κ	n	nκ	R	R'
82°	1.00	30.7°	1.83	3.42	6.3	77	70.4
84°	1.52	30.2	1.76	4.71	8.3	81	76
85°	1.97	29.4	1.65	5.92	9.8	83	80
86°	3.29	29.2	1.62	7.50	12.2	86	
86°30'	3.41	28.7	1.56	8.82	13.8	88	
87°	4.65	27.3	1.41	10.9	15.5	89	91

Das Reflexionsvermögen beträgt für gelbes Licht ($\lambda = 579\ \mu\mu$) 71.3 % (bestimmt mit der Voigt-Drude'schen Spiegelmethode aus den Hauptwinkeln der Reflexion linear polarisierten Lichts). H. von Wartenberg (*Verh. d. physik. Ges.* **12**, 105; *C.-B.* **1910** I, 1098). Reflexionsvermögen in % der auffallenden Strahlung (λ in $\mu\mu$) nach E. Hagen u. H. Rubens (*Ann. Phys.* [4] **1**, (1902) 16; *Verh. d. physik. Ges.* **3**, (1901) 173; *Z. Instrum.* **22**, (1902) 42) [Kurve im Original]:

λ	251	288	305	326	357	385	420	450	500*)
%	33.8	38.8	39.8	41.4	43.4	45.4	51.8	54.7	58.4*)

λ	550	600	650	700	800	900	1000	1200	1250
%	61.1	64.2	66.3	69.0	70.3	73.6	75.5	77.7	79.0

[Der mit *) bezeichnete Wert stammt aus einer früheren Arbeit beider Autoren (*Z. Instrum.* **19**, (1899) 293; *Verh. d. physik. Ges.* **17**, (1898) 143; *Ann. Phys.* [4] **1**, (1900) 373), in der als Wert für λ 450 : 55.8 %, für λ 700 : 70.1 % angegeben ist, während für λ 550, 600 und 650 dieselben Zahlen wie oben gef. wurden.] Reflexionsvermögen für Sonnenlicht 62, für Lampenlicht 68, De la Provostaye u. Desains (*Ann. Chim. Phys.* [3] **30**, (1850) 276); ber. 71. P. Drude (*Wied. Ann.* **39**, (1890) 548). Poliertes Pt reflektiert das Spektrum in der Mitte schwach, stark gegen die beiden Enden zu, doch nicht so intensiv wie Quecksilber. W. A. Miller (*Phil. Trans.* [A] **152**, (1863) 875). Reflexionsvermögen 0.13, für eine Legierung von 40 T. Fe und 20 T. Pt 0.45. W. Wien (*Wied. Ann.* **35**, (1888) 59). Für elektrolytisch bzw. durch Zerstäubung dargestellte Platinflächen beträgt bei den Wellenlängen λ (in μ) das Reflexionsvermögen (R_1 bzw. R_2) nach E. Hagen u. H. Rubens (*Ann. Phys.* [4] **11**, (1903) 884; *Ber. Berl. Akad.* **1903**, 269; *Verh. d. physik. Ges.* **5**, (1903) 113) [Kurve im Original]:

λ	0.65	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	5.0
R_1	66.8	72.9	77.7	80.6	88.8	91.5	93.5
R_2	63.8	70.4	75.3	79.8	88.5	91.6	90.8

λ	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0	14.0
R_1	95.5	95.1	95.4	95.9	95.6	96.5	96 4
R_2	93.0	92.5	92.5	93.1	92.7	94.9	94.7

Der Reflexionskoeffizient aus Quarz an Pt nimmt mit von Null an wachsender Schicht zunächst ab, um bei etwa 3 $\mu\mu$ ein Minimum und bei etwa 7 $\mu\mu$ den Anfangswert wieder zu erreichen. [Einzelheiten im Original.] A. Partzsch u. W. Hallwachs (*Ann. Phys.* [4] **41**, (1913) 271). — Eine Platinschicht von der Dicke 0.23×10^{-6} cm reflektiert nicht mehr gut. J. Mooser (*Wied. Ann.* **42**, (1891) 662). — Reflexionsvermögen von *Platinschwarz* in % (μ = Wellenlänge des angewendeten Lichts, a_1 bzw. a_2 wahres, b_1 bzw. b_2 scheinbares Reflexionsvermögen für in 15 Min. bzw. in 3 Minuten gefälltes Platinschwarz) nach T. Royds (*Phil. Mag.* [6] **21**, (1911) 172; auch, doch mit teilweise anderen Zahlen, in *Physikal. Z.* **11**, (1910) 318):

μ	0.8	8.7	25.5	51(1)	51(2)
a_1	0.17	0.59	0.93	0.79	1.1
a_2	1.30	5.70	7.08	6.8	7.4
b_1	0.54	0.98	1.35	1.21	1.5
b_2	1.34	5.80	7.50	7.2	7.8

[(1) Steinsalzreststrahlen mit metallischer, (2) mit Steinsalz-Klappe.]

Das Reflexionsvermögen einer dick berußten platinierten Fläche liegt zwischen 0.82 und 1.25 %. Ångström (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förhandl.* **55**, (1898) 283). Selbst von der besten Platinmohrfläche werden bei 100° 18 % der Strahlung reflektiert. C. Féry (*Compt. rend.* **148**, (1909) 779).

[Zahlen und Kurven im Original.] — Mit $CuCl_2$ aus Platinschwamm erhaltene *Kristalle* [s. S. 50] haben ein außerordentlich vollkommenes Reflexionsvermögen. F. Limmer (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 1025). — Ueber selektive Reflexion s. H. Rubens (*Dissert., Berlin*; *C.-B.* **1889** I, 661). Phasenänderung des Lichts bei der Reflexion an Platinspiegeln: H. Kath (*Dissert.*, **1897**; *Wied. Ann.* **62**, (1897) 350). Phasenwechsel des von einer dünnen Platinschicht reflektierten Lichts: J. Patterson (*Phil. Mag.* [6] **4**, (1902) 673). — Zahlen zur Bernoulli'schen Beziehung zwischen optischer Konstante und Eigenpotential von Platin: Fréedericksz (*Physikal. Z.* **12**, (1911) 346).

c) *Absorption.* — S. a. die Daten von Försterling u. Fréedericksz unter b) und von Meier unter f). — Der Absorptionskoeffizient beträgt für $\lambda = 579\,\mu\mu$ 4.4. H. von Wartenberg (*Ber. d. physik. Ges.* 8, (1910) I, 118). Absorptionskonstante (der Bunsen'sche Extinktionskoeffizient) a und Extinktionskoeffizient g für Licht der Wellenlänge λ (in μ):

λ	2.5	2.0	1.5	1.2	1.0	0.8	0.7	0.65
a	28.4	30.2	32.4	33.4	35.2	36.6	37.4	37.8
g	13.0	11.1	8.93	7.35	6.47	5.36	4.81	4.51
λ	0.60	0.55	0.50	0.45	0.42	0.385	0.357	0.326
a	37.8	37.6	38.4	37.2	38.8	38.6	38.9	39.2
g	4.16	3.79	3.52	3.07	2.99	2.76	2.56	2.34

Danach absorbiert Pt sehr stark und fast alle Wellenlängen gleichmäßig. [Kurve im Original.] E. Hagen u. H. Rubens (*Ann. Phys.* [4] 8, (1902) 447). Absorptionskoeffizient von Platinschwarz: 0.82 (Mittelwert aus Messungen zwischen 1250° und 1432° abs. Temp.). Es ist also für absolute Strahlungsmessungen dem Lampenruß nicht überlegen. Ch. Féry u. M. Drecq (*Compt. rend.* **155**, (1912) 1239; *C.-B.* **1913** I, 497). Ber. wurde der Extinktionskoeffizient nach Hagen u. Rubens (*a. a. O.*, 453) für $\lambda = 0.630\,\mu$: 4.54, $0.589\,\mu$ (D): 4.26 von P. Drude; $0.656\,\mu$: 4.2, $0.589\,\mu$: 3.7, $0.527\,\mu$: 3.3, $0.486\,\mu$: 3.1, $0.429\,\mu$: 2.9 von G. Quincke. [Die von W. Meier (*Dissert., Göttingen*; *Ann. Phys.* [4] **31**, (1910) 1027) gef. Werte s. unter f).] Exstinktionskoeffizienten k (Mittelwerte aus 5 Messungen) für Licht der Wellenlängen $\mu\mu$, untersucht an Platinspiegeln mit Dickendifferenzen von 25.0 bis 57.5 mm^{-6} (die Farbe des durchgehenden Lichts ist grau) nach W. Rathenau (*Die Absorption des Lichts in Metallen, Dissert., Berlin* **1889**, 18):

$\mu\mu$	0.65	0.60	0.55	0.50	0.45
k	2.03	1.84	1.62	1.44	1.43

Von in Pt (Schichtdicke 10^{-6} mm) eindringendem Licht des leuchtenden bzw. des nicht leuchtenden Bunsenbrenners der Intensität 1 werden absorbiert 0.64 bzw. 0.58, durch eine Legierung von 40 T. Fe und 20 T. Pt 0.81 bzw. 0.75. W. Wien (*Wied. Ann.* **35**, (1888) 60). Für eine bestimmte Wellenlänge im sichtbaren Gebiet ist das Verhältnis der Teilstrahlung des blanken Pt zu der des schwarzen Körpers, beide auf dieselbe Temp. bezogen, d. h. das Absorptionsvermögen, von der Temp. innerhalb der Vers.-Fehler unabhängig. Im roten Licht emittiert Pt etwa $^1/_3$ der schwarzen Strahlung (abgeleitet aus Beobachtungen zwischen 700° und 1600°). L. Holborn u. F. Henning (*Ber. Berl. Akad.* **1905**, 311; *C.-B.* **1905** I, 1211). In einer Reihe kathodisch niedergeschlagener Platinschichten von 1 bis 50 $\mu\mu$ Dicke bleibt bei Lichtdurchgang „von hinten" 40% mehr Licht in der Schicht stecken als bei solchem „von vorn". A. Partzsch u. W. Hallwachs (*Ann. Phys.* [4] **41**, (1913) 270). — Lichtabsorption und Photoeffekt sind proportional. R. Pohl (*Verh. d. physik. Ges.* **11**, (1909) 609; *C.-B.* **1910** I, 331). — Pt hat keine auswählende Absorption für ultraviolettes Licht. J. Trowbridge u. W. C. Sabine (*Proc. Am. Acad.* **23**, (1888) 299; *Phil. Mag.* [5] **26**, (1888) 316; *J. Chem. Soc.* **56**, (1889) 1; *C.-B.* **1889** I, 362).

d) *Lichtdurchlässigkeit.* — S. die Angaben von Wien oben. — Die Durchlässigkeit von sehr dünnen Platinblättchen für Licht wächst mit zunehmender Temp., und zwar ist die Zunahme der Transparenz für die stärker brechbaren Strahlen größer. [Theoretisches über den durch diese Tatsache ausgesprochenen Zusammenhang zwischen Licht und Elektrizität und Zahlen-

angaben im Original.] G. B. RIZZO (*Atti di Torino* **28**, (1893) 823; *N. Cimento* [3] **35**, (1894) 30). Während Pt im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet sehr viel undurchlässiger ist als Au und Ag, übertrifft es diese Metalle im Ultrarot an Durchlässigkeit. E. HAGEN u. H. RUBENS (*Ann. Phys.* [4] **8**, (1902) 432). — Vgl. über die Lichtdurchlässigkeit des Pt noch K. W. G. KASTNER (*Kastn. Arch.* **10**, (1827) 490, Fußnote); G. GOVI (*Compt. rend.* **85**, (1877) 699; *Chem. N.* **36**, (1877) 204; *Dingl.* **229**, (1878) 565); E. VAN AUBEL (*Bull. Acad. Belg.* [3] **11**, 408; **12**, 665; *J. B.* **1886**, 288; **1888**, 2728).

e) *Lichtgeschwindigkeit.* — Sie beträgt in Pt (die in Ag = 100) : 15.3. A. KUNDT (*Ber. Berl. Akad.* **1888**, 1387; *Wied. Ann.* **34**, (1888) 469).

f) *Brechungsexponent.* — S. a. die Daten von FÖRSTERLING u. FRÉEDERICKSZ unter b). — Brechungsindex n und Absorptionsindex $\varkappa$ (bestimmt an einem Platinspiegel durch Ausmessung der vektoriellen Verschiebung eines Interferenzpunktgitters) für Licht der Wellenlängen λ:

λ	257.3	274.9	298.1	325.5	361.1	398.2	441.3	467.8	508	589.3	668
n	1.171	1.294	1.278	1.275	1.375	1.735	1.938	2.093	2.285	2.629	2.913
$\varkappa$	1.411	1.513	1.672	1.720	1.766	1.714	1.632	1.571	1.481	1.345	1.257

Nach Neuplatinierung des Spiegels wurden dieselben Werte erhalten. Es kommen also für die schlechte Uebereinstimmung mit den Drude'schen Zahlen Konstitutionsdifferenzen in Frage. [Bestimmung der Konstanten für freie und gebundene Elektronen im Original.] W. MEIER (*Dissert., Göttingen*; *Ann. Phys.* [4] **31**, (1910) 1027). Brechungsexponent (bestimmt nach der Prismenmethode) (positive Ablenkung) 1.76 für rotes, 1.44 für blaues und 1.64 für weißes Licht. A. KUNDT (*Ber. Berl. Akad.* **1888**, 255; *Wied. Ann.* **34**, (1888) 478). Diese Werte dürften von den entsprechenden wahren nur wenig abweichen. H. BARVÍŘ (*Ber. Böhm. Ges.* **1906**, 3). Nach der Ablenkungsmethode erhält man für den Brechungsexponenten n an drei verschiedenen Platinprismen für rotes Licht ($\lambda = 620$) 2.05, 2.05, 2.07, für gelbes Licht (589) 1.80, 1.88, 1.75, für blaues Licht (450) 1.56, 1.50, 1.47. Das dritte Prisma gibt für die drei Lichtarten nach der Interferenzmethode 1.94, 1.60, 1.49. Mit Hilfe der Newton'schen Ringe erhält man n > 1.63. P. A. ROSS (*Phys. Rev.* **33**, (1911) 552, 555, 556). Für n ergibt sich 1.9493 (nach der Methode des reflektierten Lichts). EISENLOHR (*Pogg.* **119**, (1863) 383). Brechungsexponent für gelbes Licht 2.06 (für ein Metall mit etwas Gehalt an Ir 2.15), für rotes Licht 2.16. P. DRUDE (*Wied. Ann.* **39**, (1890) 537). [Vgl. oben MEIER.] Nach der Methode n = wahre Dicke / scheinbare Dicke erhält man einen recht hohen Wert, etwa 4. BARVÍŘ (*a. a. O.*, 10). Für gelbes Licht ($\lambda = 579\,\mu\mu$) ist n = 2.03. H. VON WARTENBERG (*Ber. d. physik. Ges.* **8**, I, (1910) 118). — Aus den Beobachtungen von QUINCKE (*Pogg. Jubelband* **1874**, 336) folgt für n rot 2.05, n blau 1.55; aus denen von S. HAUGHTON (*Phil. Trans.* **153**, (1863) 87) n = 1.3. W. VOIGT (*Wied Ann.* **23**, (1884) 143, 144, 142). Aus den Daten von GLADSTONE (*Phil. Mag.* [4] **39**, (1870) 231) für die Lichtbrechung verschiedener Lsgg. ber. sich n (spez. Refraktionsenergie × D + 1) zu 3.84. BARVÍŘ (*a. a. O.*, 6). Ber. auf Grund des Refraktionsäquivalents, ist der Brechungsexponent für die A-Linie des Sonnenspektrums 3.87. E. VAN AUBEL (*Z. physik. Chem.* **30**, (1899) 566). Der Brechungsexponent n (aus Reflexionsvermögen und Extinktionskoeffizient ber.) wächst von λ 0.45 bis λ 0.7 μ von 2.1 stetig auf 3.1 und erreicht im Ultrarot bei 1.200 μ den Maximalwert 4.5. E. HAGEN u. H. RUBENS (*a. a. O.*, 454). — *Atomrefraktion*: in $PtCl_2,4NH_3$ 11.9 bis 16.7, $Pt(NO_3)_2Cl_2,4NH_3$ 16.1 bis 21.0, K_2PtCl_4 24.7, Na_2PtCl_6 37.7, N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] **52**, (1895) 518); in $PtCl_4$ 26.01. J. H. GLADSTONE (*Phil. Trans.* **160**, (1870) I, 15, 26); zitiert nach KURNAKOFF. S. a. GLADSTONE (*Am J. sci.* (*Sill.*) [3] **29**, (1885) 57), wo die Zahl 24.7 für Pt als Brechungsäquivalent (spez. Brechung × At.-Gew.) angegeben ist. — Doppelbrechung an durch Kathodenzerstäubung dargestellten Spiegeln: A. KUNDT (*Wied. Ann.* **27**, (1886) 62). Beim Dehnen von Platinspiegeln erhaltene Doppelbrechung: F. KAEMPF (*Dissert.*, *Leipzig* **1904**; *Ber. sächs. Akad.*

29. Febr. 1904; *Ann. Phys.* [4] **16**, (1905) 308). Diese Doppelbrechung kann nicht als Folge einer mechanischen Deformation aufgefaßt werden. Vielmehr erfahren die optischen Konstanten von elektrolytisch niedergeschlagenem Pt bei temporärer mechanischer Dehnung bis zur Festigkeitsgrenze keine mit Hilfe der Defraktionsmethode nachweisbare Aenderung. [Werte für Phasendifferenz und Amplitudenverhältnis des durchfallenden Lichts im Original.] H. RUMPELT (*Ann. Phys.* [4] **28**, (1909) 649).

g) *Polarisation.* — Das von glühendem Pt schief emittierte Licht ist teilweise senkrecht zu seiner Emissionsebene polarisiert. ARAGO (*Oeuvres complètes, deutsche Uebers.*, **1860**, VII, 335). Messung des Prozentgehaltes des von glühendem Pt senkrecht zur Emissionsebene polarisierten Lichts bei DE LA PROVOSTAYE u. DESAINS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **32**, (1851) 112). Von ihm selbst nicht für sehr genau gehaltene Messungen des Polarisationszustands des von glühendem Pt ausgesandten Lichtes stellte auch W. MÖLLER (*Wied. Ann.* **24**, (1885) 266) an. Angabe eigener Daten [Kurven im Original] und Vergleich mit früheren bei W. v. ULJANIN (*Wied. Ann.* **62**, (1897) 540). Polarisationswinkel für die vom Pt reflektierten Wärmestrahlen 80.50°; für gelbe Strahlen (NaCl-Flamme) 73.75°. Daraus berechnete Brechungsverhältnisse n_w und n_0: 5.976 und 3.431. H. KNOBLAUCH (*Wied. Ann.* **24**, (1885) 260). — Ueber die Polarisation des Lichts von einer glühenden Pt-Oberfläche in Beziehung zur optischen Temp.-Messung durch diese als schwarzen Körper vgl. C. W. WAIDNER u. G. K. BURGESS (*Bull. Bur. Stand.* **1**, (1904/05) 251). — Durch Best. der optischen Konstanten des glühenden Pt aus der Polarisation der seitlich emittierten Strahlung [Versuchsanordnung im Original] erhält man eine Kurve, die sich mit den von HAGEN u. RUBENS aus Reflexions- und Absorptionsbeobachtungen abgeleiteten Werten des Brechungsexponenten und Reflexionskoeffizienten gut darstellen läßt (n = 2.6 bis 3.1; Reflexionskoeffizient etwa 67%). Zwischen 800° und 1500° ändern sich diese Konstanten nicht merklich. [Kritik älterer Verss. im Original.] M. LAUE u. F. F. MARTENS (*Physikal. Z.* **8**, (1907) 853; *Ber. d. phys. Ges.* **5**, 522; *C.-B.* **1908** I, 211). Prüfung und Berechnung der optischen Konstanten des Pt aus der Polarisation des Lichts [s. oben unter b)]: K. FÖRSTERLING (*Nachr. Götting.* **1911**, 449; *C.-B.* **1912** I, 111). — Ueber die Polarisation des Pt s. ferner A. LALLEMAND (*Ann. Chim. Phys.* [5] **8**, (1876) 93) und besonders R. A. MILLIKAN (*Phys. Rev.* **3**, (1895) 81, 177).

h) *Dispersion.* — Pt besitzt wahrscheinlich im Gebiete 2 μ eine sehr schwache Dispersion, W. v. ULJANIN (*Wied. Ann.* **62**, (1897) 540); an durch kathodische Zerstäubung erhaltenen Spiegeln normale [Einzelheiten im Original], B. DESSAU (*Wied. Ann.* **29**, (1886) 376); im Bereiche des sichtbaren Spektrums anormale (nach Messungen der Elemente des von einem Pt-Spiegel reflektierten elliptischen Lichtes). C. ZAKRZEWSKI (*Anz. Akad. Krakau* [A] **1910**, 77; *C.-B.* **1910** I, 1958).

i) *Emissionsvermögen.* — [S. a. unter k).] — Emissionsvermögen 100—R (wo R = Reflexionsvermögen) für λ = 25.5 μ und 170° 2.82 (ber. 2.96); für λ = 4 μ 8.5, 8 μ 4.6 12 μ 3.5 (ber. 3.5). Ber. für verschiedene Tempp.:

t°	170	220	300	600	900	1200	1500
100—R	3.49	3.68	4.04	5.40	6.86	8.34	9.84

E. HAGEN u. H. RUBENS (*Ber. Berl. Akad.* **1903**, 269, 410; *Verh. d. phys. Ges.* **5**, (1903) 113, 145; *Ann. Phys.* [4] **11**, (1903) 884, 892). Die Aenderung des Emissionsvermögens für Wellen von λ = 26 μ und 8.85 μ mit der Temp. ist merklich größer, als man nach dem elektrischen Verhalten des Pt erwarten sollte. RUBENS u. HAGEN (*Ber. d. physik. Ges.* **6**, (1907) 712). Das Verhältnis der ber. und gef. Emissionswerte von glühendem Pt bei verschiedenen Tempp. zeigt für Wellen von λ = 26.0 μ und 8.85 μ einen kleinen Temp.-Gang. Das aus dem Emissionsvermögen ber. und auf 18° extrapolierte Reflexionsvermögen für 8.85 μ stimmt mit dem direkt gef. befriedigend überein. HAGEN u. RUBENS (*Ber. Berl. Akad.* **1909**, 478; *C.-B.* **1909** I, 1458). Für λ = 2 μ ist die Form der Isochromate (zwischen 400° und 1400°) mit der des schwarzen Körpers identisch, bei λ = 4 μ steigt erstere mit wachsender Temp. viel stärker an als letztere. Bei λ = 6 μ verläuft sie so, daß der Temp.-Koeffizient den von der elektromagnetischen Lichttheorie geforderten Wert hat. RUBENS u. HAGEN (*Physikal. Z.* **11**, (1910) 140; *Verh. d. physik. Ges.* **12**, (1910) 172; *81. Vers. d. Naturf. u. Aerzte, Salzburg* **1909**). Isochromatische Strahlungskurven von Pt für Licht der Wellenlängen 1.002 bis 3.578 μ [Figur im Original] bei W. W. COBLENTZ (*Bull. Bur. Stand.* **5**, (1908) 182). Für Wellenlängen von 6 und 4 μ stimmen die beob-

achteten und ber. Emissionsvermögen sehr gut überein (ebenso für eine Legierung von Pt und Rh). Für $\lambda = 2\,\mu$ ist eine systematische Aenderung des Emissionsvermögens mit der Temp. nicht zu erkennen. Danach erfolgt der Uebergang des „optischen" Temp.-Koeffizienten in den „elektrischen" zwischen 2 und 4 μ. HAGEN u. RUBENS (*Ber. Berl. Akad.* **1910**, 467; *C.-B.* **1910** II, 4). — Emissionsvermögen (Ruß = 100) von gewalztem Pt 10.74, von geglättetem 9.09. DE LA PROVOSTAY u. DESAINS (*Compt. rend.* **22**, (1846) 825). Das Emissionsvermögen ist für Winkel unter 40° (entsprechend dem Lambert'schen Gesetz) konstant, wächst aber beträchtlich für größere Winkel. [Zahlen im Original.] E. BAUER u. M. MOULIN (*Compt. rend.* **150**, (1910) 168). Die von MÖLLER (*Wied. Ann.* **24**, (1885) 266) beobachteten Werte der Strahlung des Pt ergeben eine bedeutend größere Annäherung an das Lambert'sche Gesetz, als es die Theorie [vgl. das Original] verlangt. VON ULJANIN (*a. a. O.*, 535). Mittelwert des Emissionsvermögens 0.350. F. ROSSETTI (*Atti dei Linc. Mem.* **2**, (1878) 169; *N. Cimento* **3**, (1878) 238; *Ann. Chim. Phys.* [5] **17**, (1879) 177). — Das Verhältnis des Emissionsvermögens vom möglichst reinem Pt- und Ag-Blech beträgt bei 100° 1.032, H. F. WEBER (*Ber. Berl. Akad.* **1888**, 933); 3.69 bzw. 3.81, DE LA PROVOSTAYE u. DESAINS, im Mittel 3.2. L. GRAETZ (*Wied Ann.* **36**, (1889) 862). — Ueber die Gültigkeit des Kirchhoff'schen Gesetzes für die Emission vgl. F. PASCHEN (*Wied. Ann.* **51**, (1894) 40).

k) *Temperaturstrahlung.* — [S. a. unter i).] — Temp. der Grauglut etwa 390°. WEBER (*Ber. Berl. Akad.* **1887**, 491; *Wied. Ann.* **32**, 256; *J. B.* **1887**, 335). Dem unmittelbaren Anblick erscheint ein durch den Strom glühend gemachter Platinstreifen schon schwach rotglühend, während im Spektrum eines Steinheil'schen Apparats nur Graugrün zu sehen ist. F. STENGER (*Wied. Ann.* **32**, (1887) 271). Die Erscheinung der „düsternebelgrauen" Strahlung (beginnende Sichtbarkeit der Erhitzung) liegt für unreines Pt bei 404°, reines bei 408°. R. EMDEN (*Wied. Ann.* **36**, 214; *J. B.* **1889**, 310).

Pt erglüht leuchtend in der Lötrohrflamme des Wasserstoffs. GEISELER (*Arch. Pharm.* [2] **17**, (1839) 144; *Pharm. C.-B.* **1839**, 189). Glühendes Pt strahlt ebenso wie C und CaO, A. CROVA (*Compt. rend.* **87**, (1878) 980); wie C, MgO und Porzellan. E. BECQUEREL (*La Lumière*, I, 78). Leuchten von erhitztem Platindraht im Vergleich mit den Kohlenstoffteilchen der Flamme: V. B. LEWES (*Roy. Soc. Chem. N.* **71**, 181, 190, 203; *C.-B.* **1895** I, 997, 1050; *J. Chem. Soc.* **69**, 226; *C.-B.* **1896** I, 945); A. SMITHELLS (*Chem. N.* **72**, (1895) 265; *C.-B.* **1896** I, 146). Ein elektrisch erhitzter Platindraht glüht stärker in etwas brennbares Gas enthaltender als in reiner Luft. G. FLETCHER (*Engl. P.* 12264 (1893); *J. Soc. Chem. Ind.* **13**, 663; *C.-B.* **1894** II, 500). Um einmal in der Flamme des Bunsenbrenners ins Glühen gebrachtes Pt im Innern dieses Bunsenbrenners glühend zu erhalten, ist die Ggw. von Salzen notwendig, die diese Eigenschaft besitzen, und denen das Pt als Träger dient. J. MEUNIER (*Compt. rend.* **149**, (1909) 924). Leuchtet beim Abkühlen lange intensiver als Porzellan. Das Licht verschwindet ebenso wie das der andern festen durchsichtigen Körper, wobei es durch ein schwaches Rot hindurchgeht. C. BRAUN (*Wied. Ann.* **33**, (1888) 415). — Beim Ueberziehen eines Th-Glühstrumpfs mit Spuren von Pt-Metallen erhält man ähnliche Strahlungswerte wie bei Cerdioxyd. C. KILLING (*J. Gasbel.* **46**, 445; *C.-B.* **1903** II, 167). Beim elektrischen Erhitzen von Pt in der Leere erhält man grünes Licht. T. A. EDISON (*Proc. Amer. Assoc.* **1879**, 173; *Chem. N.* **40**, 152; *J. B.* **1879**, 1090).

Die mittlere Kurve der Strahlung S von Pt als Funktion der Temp. (t°) beträgt nach F. PASCHEN (*Wied. Ann.* **49**, (1893) 64):

t°	100	150	200	250	300	350	400	450	500
S	0.508	1.106	2.234	3.954	6.696	11.07	17.52	26.45	38.95

t°	550	600	650	700	750	800	850	900	950
S	56.62	80.25	110.7	150.8	201.1	265.0	340.8	431.3	538.0

t°	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450
S	682.0	839.8	1031	1241	1485	1769	2108	2516	2968	3451

[Ueber die Verss. wiedergebende Formeln vgl. das Original.] Korrektur zu diesen Zahlen: PASCHEN (*Wied. Ann.* **60**, (1897) 703). Die Strahlung des Pt in ihrer Abhängigkeit von der Temp. beträgt nach CH. FÉRY (*Ann. Chim. Phys.* [7] **27**, (1902) 479, 511, 522) [S_t = totale Strahlung, S_e = leuchtende Strahlung, L = Ausbeute an Licht]:

t^0	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
S_t	22	30	40	54	72	96	123	152
S_e	0	0.0018	0.0060	0.0225	0.072	0.185	0.405	0.740
L	0	0.00064	0.00161	0.00447	0.0107	0.0207	0.0352	0.0521

Strahlung von Pt bei verschiedenen Tempp. nach L. Holborn u. F. Kurlbaum (*Ann. Phys.* [4] **10**, (1903) 240):

t^0	681	792	817	815	818	979	979	972	988	1149	1150
S	641	742	760	767	771	902	905	907	919	1054	1056

t^0	1153	1158	1361	1363	1369	1370	1571	1574	1575	1573
S	1058	1061	1230	1230	1232	1240	1413	1418	1418	1418

— Strahlungsintensität bei 100°: 4.65. E. Hagen u. H. Rubens (*Ann. Phys.* [4] **11**, (1903) 888). Relatives Strahlungsvermögen (das des Ag zu 1.006, Au 1.060, Sb 2.308 bestimmt) 1.239 (Mittel aus 5 Bestt.). [Gesetzmäßigkeiten im Vergleich mit andern Metallen im Original.] O. Wiedeburg (*Wied. Ann.* **66**, (1898) 105). Nimmt man als Einheit die Intensität des bei 954° (dem Schmp. des Ag) von Pt ausgesandten Lichts, so ergibt sich die Intensität dieses Lichts bei der Temp. t^0 zu $\log J = -8.244929 + 0.011475\, t - 0.000002969\, t^2$, woraus sich ber.:

t^0	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1775
J	0.108	0.475	1.82	6.10	17.8	45.2	100	194	327	481	587

Umgekehrt lassen sich aus diesen Zahlen die Tempp. bestimmen. J. Violle (*Compt. rend.* 88, 171; *J. B.* 1879, 158). Die Unters. des Charakters und der Intensität der von glühendem Pt ausgehenden Strahlung ergab folgende Werte bei den Tempp. t^0 (willkürliches Temp.-Maß, nach der Ausdehnung bestimmt, in ( ) ungefähre Temp. in ° Celsius) für die Intensitäten i (die für das Gelb des am stärksten erwärmten Drahtes = 1 gesetzt) des Lichts der Farben F (die Zahl gibt die Spektralstelle auf der Kirchhoff'schen Skala an) nach E. L. Nichols (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **18**, 446; *J. B.* **1879**, 157):

F	t^0 1960 (1294)	t^0 1800 (1238)	t^0 1700 (1188)	t^0 1500 (1081)	t^0 1200 (910)
609	1.7071	0.9470	0.5512	0.0922	0.0097
813	1.2102	0.6322	0.3667	0.0576	0.0043
1017	1.0000	0.5147	0.2774	0.0382	0.0013
1221	0.3665	0.1844	0.0668	0.0120	0.0004
1422	0.1975	0.0946	0.0447	0.0046	
1629	0.1086	0.0512	0.0238	0.0019	
1833	0.0758	0.0351	0.0131	0.0009	
2037	0.0445	0.0216	0.0075	0.0005	
2241	0.0391	0.0176	0.0061	0.0002	
2445	0.0282	0.0123	0.0037	0.0006	
2648	0.0256	0.0108	0.0029	0.0003	
2853	0.0160	0.0071	0.0017		

Die Intensität der Strahlung von Pt beträgt bei den Tempp. t^0 für Licht der Wellenlängen λ nach Violle (*Compt. rend.* **92**, (1881) 867):

t^0	$\lambda =$ 656	589.2	535	482
775	0.00300	0.00060	0.00030	
954	0.01544	0.01105	0.00715	
1045	0.0505	0.0402	0.0265	0.0162
1500	2.371	2.417	2.198	1.894
1775	7.829	8.932	9.759	12.16

Die Formel $J = mT^3\,(1 + \varepsilon\alpha^{-T})^T$ gibt die Ergebnisse gut wieder. [Zahlen im Original.] Violle (*a. a. O.*, 1204). — Die Intensitätswerte (J) des von glühendem Pt unter verschiedenen Azimuten ausgestrahlten Lichts be-

tragen bei den Emanationswinkeln α nach W. Möller (*Dissert.*, *Straßburg* **1884**; *Elektrot. Z.* 5, (1884) 370, 405; *Wied. Ann.* **24**, (1885) 280):

α^0	0	10	20	30	40	50	60	70	80
J	1000	983	938	865	769	648	504	347	179

— Die Strahlungskonstante für Pt ($\Sigma = J^2w/s\{T^4-T_1^4\}$) [Näheres im Original] beträgt bei 1085° 0.185 × 10⁻¹², bei 1150° 0.177 × 10⁻¹² g-cal/qcm/sec. A. Schleiermacher (*Wied. Ann.* **26**, (1885) 305). Die Strahlungskonstante α nimmt von 8.5 bei 900° auf 6.3 bei 1100° ab. W. W. Coblentz (*Bull. Bur. Stand.* 5, (1909) 369). — Auch für blankes Pt gelten die [vgl. das Original] gef. Strahlungsgesetze mit einiger Annäherung, obwohl es dem absolut schwarzen Körper ferne steht. Es strahlt bei weitem weniger als Fe_2O_3, CuO und Ruß und unterscheidet sich von ihnen bei niedrigen Tempp. mehr als bei höheren. [Ausführliche Zahlenangaben und theoretische Beziehungen im Original.] F. Paschen (*Wied. Ann.* **60**, (1897) 695). Die Wärmestrahlung des Pt wächst in stärkerem Maße mit der Temp., als es das Stefan'sche Gesetz verlangt. Schleiermacher (*a. a. O.*, 304). Pt strahlt selektiver als Kohle, aber weniger selektiv als Ta, W und Os. Der Exponent α der allgemeinen Wien'schen Gleichung scheint sich nicht mit der Temp., wohl aber mit der Wellenlänge zu ändern. E. P. Hyde (*Proc. Am. Phys. Soc.*; *Phys. Rev.* **31**, (1910) 315; *Ann. Phys. Beibl.* **35**, (1911) 1203). — Analyse der von einem Streifen chemisch reinen Platins beim Glühen emittierten Strahlung: W. A. Harwood u. J. E. Petavel (*Proc. Roy. Soc.* [A] **86**, 409; *C.-B.* **1912** II, 85).

Das Verhältnis der Gesamtstrahlung des schm. Pt zu der des schm. Ag beträgt 54, Violle (*Compt. rend.* **105**, (1887) 164); 56.7. Violle bei H. F. Weber (*Ber. Berl. Akad.* **1888**, 565). Vgl. hierzu L. Graetz (*Wied. Ann.* **36**, (1889) 862). — Die Strahlung des Pt beträgt (gemessen bei Tempp. von 372.8° bis 1761°) $^1/_{25}$ bis (bei den höheren Tempp.) $^1/_6$ von der Strahlung des schwarzen Körpers. Zwischen 700° und 1700° schreitet sie annähernd proportional der fünften Potenz der Temp. fort. [Zahlen im Original.] Lummer u. Kurlbaum (*Verh. d. physik. Ges.* **17**, (1898) 111). Nach Verss. von Paschen (*Wied. Ann.* **58**, (1896) 455; **60**, (1897) 662) proportional der 5.425^{ten} Potenz. Die Maxima der Strahlungskurven von Pt schreiten wahrscheinlich etwa nach der 5.85^{ten} Potenz der Temp. fort. [Ausführliche Angaben und Zahlen im Original.] Das Strahlungsvermögen des Pt ändert sich beim Glühen. Man erhält bei Wiederholung der Verss. für eine und dieselbe Temp. erst dann konstante Werte, wenn man das Pt vor dem Beginne einer Vers.-Reihe auf die höchstmögliche Temp. erhitzt. Das Ausglühen bewirkt nämlich eine ziemlich bedeutende Verminderung des Strahlungsvermögens, übereinstimmend mit der Beobachtung (von Lummer u. Kurlbaum (*Ber. Berl. Akad.* **1894**, 229)), daß die Platinoberfläche durch Glühen blanker und spiegelnder wird. Lummer u. E. Pringsheim (*Verh. d. physik. Ges.* **1**, (1899) 226, 227, 230). Der Unterschied zwischen der Strahlung des Pt und eines absolut schwarzen Körpers ist innerhalb der Vers.-Fehler (etwa 10°) von 681° bis 1573° eine lineare Funktion von t. [Zahlen im Original.] Holborn u. Kurlbaum (*a. a. O.*, 241). Die Strahlung des Pt und die des schwarzen Körpers sind zwar dem abs. Betrage nach verschieden, hängen aber beide in gleicher Weise von der Temp. ab, welches Ergebnis bereits von H. Eisler (*Elektrot. Z.* **25**, (1904) 188) wahrscheinlich gemacht wurde. [Zahlen nach Verss. von Holborn u. Kurlbaum im Original.] R. Lucas (*Physikal. Z.* **6**, (1905) 418). — Die Strahlung des Pt für grünes und blaues Licht schließt sich mehr als die für rotes Licht an die des schwarzen Körpers an: Der Schmp. des Pt liegt, gemessen mit poliertem Pt als abs. schwarzem Körper, für rotes Licht bei 1541°, grünes bei 1577°, blaues bei 1612° [ausführliche Zahlenangaben im Original], statt bei 1780°. Für niedrigere Tempp. sind die Differenzen zwischen der wirklichen Temp. und der durch Pt als schwarzen Körper angezeigten für rotes bzw. grünes bzw. blaues Licht bei 1500°: 126° bzw. 97° bzw. 74°, 1315°: 106° bzw. 82° bzw. 59°, für rotes bzw. grünes Licht bei 1215°: 96° bzw. 79°, bei 1064°: 91°

bzw. 79°, für rotes Licht bei 782° 65°, bei 723° 57°. [Alles Mittelwerte aus mehreren Bestt.] [Kurven im Original.] C. W. WAIDNER u. G. K. BURGESS (*Bull. Bur. Stand.* 1, (1904/05) 243). Interpretierung dieser Ergebnisse in bezug auf die optische Temp.-Messung [Zahlen für rotes, grünes und blaues Licht im Original]: BURGESS (*Bull. Bur. Stand.* 1, (1904/05) 443). Die Beziehung der Strahlung (für rotes und grünes Licht) von Pt zu der des schwarzen Körpers bestimmten bei Tempp. von 700° bis 1300° [Zahlen und Kurve (wahre Temp. minus Temp. des schwarzen Körpers × Tempp. des schwarzen Körpers) im Original] WAIDNER u. BURGESS (*Bull. Bur. Stand.* 3, (1907) 176). Unterschiede zwischen der schwarzen Temp. im Rot und der wahren Temp. des Pt [ausführliche Angaben im Original]: M. v. PIRANI (*Ber. d. phys. Ges.* 8, (1910) I, 326). Ein elektrisch geglühtes Platinblech, dessen rote Strahlung dieselbe ist wie die vom schwarzen Körper bei 1500° ausgesendete, liefert mit einem grünen Glas (vor dem Okular des optischen Pyrometers) eine um 40°, mit dem blauen eine um 75° höhere Einstellung. HOLBORN u. KURLBAUM (*a. a. O.*, 236). — Unterss. zur Best. der Wellenlänge der kalorischen Strahlen von glühendem Pt bei niedrigeren Temperaturen: P. DESAINS u. P. CURIE (*Compt. rend.* 90, (1880) 1506; *J. B.* 1880, 196). Strahlung einer h. sehr dünnen Platinschicht: J. PATTERSON (*Phil. Mag.* [6] 4, (1902) 672).

D. *Besondere Strahlen.* a) *Wirkung der Strahlen auf Platin.* α) *Röntgenstrahlen.* — Pt sendet bei Benutzung als Antikathode bei der Erzeugung von Röntgenstrahlen Sekundärstrahlungen aus, R. WIDDINGTON (*Electr.*, *10. März* 1911; *El. World* 57, (1911) 867); emittiert bei geeigneter Erregung homogene X-Strahlen. J. CROSBY CHAPMAN (*Proc. Roy. Soc.* [A] 86, 439; *C.-B.* 1912 II, 176). — Die Geschwindigkeit der durch Röntgenstrahlen an Pt erzeugten sekundären Kathodenstrahlen beträgt 5.9×10^9 bis 9.6×10^9 cm/sec (unter der Annahme, daß $e/m = 1.7 \times 10^7$), A. BESTELMEYER (*Ann. Phys.* [4] 22, (1907) 429); für weiche Strahlen 6.1 bis 7.5×10^9, für harte Strahlen 6.4 bis 8.1×10^9 cm/sec. P. D. INNES (*Proc. Roy. Soc.* [A] 79, (1907) 461). Sie beträgt für eine Röntgenröhre von 35000 Volt größtenteils 10000 bis 20000 Volt, während die Maximalgeschwindigkeit bei 24000 Volt liegt. Bei Erhöhung der positiven Spannung über 24000 Volt bleibt das Elektrometer stromlos. Bei einer härteren Röntgenröhre von 65000 Volt Spannungsdifferenz ist die höchste Geschwindigkeit 27000 Volt, bei einer Röhre von etwa 100000 Volt: 29500 Volt. [Kurve im Original.] Die Menge der nach dem Auffänger gelangenden Sekundärstrahlen verkleinert sich erst dann um 18%, wenn die angelegte positive Spannung 1500 Volt beträgt. Es werden also sicher nur verschwindend wenig Strahlen von geringerer Geschwindigkeit als 1500 Volt erzeugt. [Einzelheiten im Original.] J. LAUB (*Ann. Phys.* [4] 26, (1908) 718). — Wahre Absorptionskoeffizienten für sekundäre X-Strahlen in Pt bei den verschiedenen Strahlern [Kurven im Original]: Zn 3550 bzw. 3422 [im Original steht, wohl infolge eines Druckfehlers, 2422], Cu 4270 bzw. 4170, Ni 5210 bzw. 5140, Co 5970 bzw. 6080, Fe 6520 bzw. 6820. CH. G. BARKLA u. C. A. SADLER (*Phil. Mag.* [6] 14, (1907) 413). Selektive Absorption von Röntgenstrahlen durch Pt: G. W. C. KAYE (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 14, 236; *C.-B.* 1907 II, 1887). Ueber die Absorption von sekundären von Pt ausgestrahlten Röntgenstrahlen durch Al (= 50 durch 0.01 cm Al) vgl. BARKLA (*Phil. Mag.* [6] 11, (1906) 820). — Das Durchdringungsvermögen von Röntgenstrahlen durch 0.0014 cm dickes Platinblech ist im Mittel = 0.39, unabhängig von der Intensität der Strahlung. J. M. ADAMS (*Proc. Am. Acad.* 42, (1907) 683; auch *Am. J. sci. (Sill.)* [4] 23, (1907) 375; *Contribut. Jeffers. Phys. Lab.* 4, (1906)). Durchgang von Röntgenstrahlen durch eine Platinplatte, untersucht an dem auf einer photographischen Platte hervorgerufenen Bild: E. HUPKA (*Physikal. Z.* 14, (1913) 623); H. B. KEENE (*Physikal. Z.* 14, (1913) 903; *Phil. Mag.* [6] 26, (1913) 712). [Abbildungen in den Originalen.] Ueber die Wrkg. von X-Strahlen durch Platinplatten hindurch s. S. EGBERT (*Nat.* 53, (1896) 502). — Die Intensität der von einer Platinantikathode ausgehenden und durch eine überall genau gleich 2 mm dicke Röhrenglaswand hindurchgegangenen X-Strahlen ist abhängig vom Azimut (dem Winkel, den die Achse des die X-Strahlen erzeugenden Kathodenstrahlbündels mit der Achse eines X-Strahlbündels bildet). Das Maximum der Intensität ist nach der Seite der Azimute um weniger als 90° verschoben. Intensitätsunterschied zwischen den Strahlungen der Azimute 150° und

80° im Mittel 20%. Die Härte der X-Strahlen nimmt mit abnehmendem Azimut zu. Bei Azimut 0° liegt ein Minimum der Intensität der X-Strahlen einer Platinantikathode, die durch 0.01 mm Al gegangen sind. [Einzelheiten im Original.] W. FRIEDRICH (*Ann. Phys.* [4] **39**, (1912) 428). Intensität des Emissionsvermögens von Pt für Röntgenstrahlen: A. ROITI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **5**, (1896) 243). — Magnetisches Spektrum der durch Röntgenstrahlen an Pt erzeugten sekundären Kathodenstrahlen: BESTELMEYER. — Einw. von Röntgenstrahlen auf Pt: G. W. C. KAYE (*Proc. Roy. Soc.* [A] **81**, (1908) 338; *C.-B.* **1909** I, 250). Emission durch dünnes Platinblech: KAYE (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **15**, (1909) 269; *C.-B.* **1910** I, 794). — Pt zeigt bei besonderer Versuchsanordnung [Näheres im Original] zwischen 5 und 6 mm Funkenstrecke eine ziemlich kräftige fluoreszierende Röntgenstrahlung, deren Eigenschaften zwischen denen der Ag- und der Zn-Strahlung liegen. Es handelt sich hierbei um die zweite oder L-Strahlung des Pt, dessen härtere oder K-Strahlung wegen zu großer Erreghärte noch nicht nachgewiesen ist. W. KAUFMANN (*Physikal. Z.* **14**, 387; *C.-B.* **1913** II, 214). — Die Glimmentladung an einer Platinelektrode in negativem Zustand wird, wenn die Elektrode durch ein geerdetes Al-Fenster von Röntgenstrahlen getroffen wird, um etwa 40% erleichtert. Ist die Elektrode dagegen positiv, so wird die Entladung erschwert. [Einzelheiten und Diskussion über diese Ergebnisse im Original.] E. MARX (*Ber. d. physik. Ges.* **6**, (1908) 627; *Physikal. Z.* **9**, (1908) 731; *Ann. Phys.* [4] **28**, (1908) 153; *C.-B.* **1909** I, 250).

β) *Kathodenstrahlen.* — Platinmohr zeigt Reflexion und Sekundärstrahlung für Kathodenstrahlen nur in sehr geringem Maße. O. VON BAEYER (*Ber. d. physik. Ges.* **6**, (1908) 953; *C.-B.* **1909** I, 493). Das Reflexionsvermögen des Pt für Kathodenstrahlen beträgt 72%. H. STARKE bei WINKELMANN (*Handb. Physik*, 2. Aufl., *Leipzig* **1905**, IV^a, 598). — Durchgang von Kathodenstrahlen durch dünne Platinschichten: H. HERTZ (*Wied. Ann.* **45**, (1892) 28). — Kathodenstrahlen von der Primärgeschwindigkeit 1000 Volt lösen in einer Platinplatte sekundäre Strahlung von der Geschwindigkeit 10.8 Volt, oder einer nicht merklich höheren, aus. Ein deutlicher Einfluß des Einfallswinkels der Primärstrahlung ist nicht zu bemerken. Elektrolytisch tiefschwarz auf Pt abgeschiedener Mohr ist deutlich weniger wirksam als blankes Blech. P. LENARD (*Ann. Phys.* [4] **15**, (1904) 502). Bei Bestrahlung von Pt mit Kathodenstrahlen ergibt sich die Anwesenheit eines Gases mit dem At.-Gew. 3 in dem von dem bestrahlten Metall abgegebenen Gase. J. J. THOMSON (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **17**, 201; *C.-B.* **1913** II, 215). Dabei können sich Oberflächenladungen von mehreren Volt ausbilden, die allmählich geringer werden, jedoch tagelang haltbar sind. Die Ladungen sind bei kurzer Bestrahlung oft positiv, bei längerer stets negativ. Vorangegangene Kathodenzerstäubung macht Platinoberflächen für elektrische Messungen in der Leere brauchbar. Durch Behandlung mit h. konz. HNO_3 gelingt es nicht, das Auftreten der Doppelschichten auf Pt zu verhindern, auch wenn Fett- und Hg-Dämpfe nach Möglichkeit vermieden worden sind. Die Doppelschicht auf einem Platinblech wird durch Glühen des Bleches auf Rotglut oder Gelbglut nicht zerstört, wenn sie positiv ist. Die negativen Doppelschichten aber können durch schwaches Glühen zerstört werden. Eine Immunität gegen neue Bestrahlung mit Kathodenstrahlen wird durch Glühen nicht hervorgerufen. [Ausführliche Angaben im Original.] E. GEHRCKE u. R. SEELIGER (*Ber. d. physik. Ges.* **1913**, 449).

γ) *n-Strahlen.* — Mit Pt-Blech wurde (im Gegensatz zu Cu, Zn, Glas) durch Bestrahlung mit n-Strahlen und folgende Erwärmung eine Sekundärstrahlung nicht erhalten. E. BICHAT (*Compt. rend.* **138**, 1316; *C.-B.* **1904** II, 78). Ist undurchdringlich für n_1-Strahlen. J. MEYER (*Compt. rend.* **138**, 896; *C.-B.* **1904** I, 1317). Aufsaugung von n-Strahlen durch Pt: R. BLONDLOT (*Compt. rend.* **137**, 729; *C.-B.* **1903** II, 1409).

δ) *Kanalstrahlen.* — Pt gibt unter der Einw. von Kanalstrahlen eine ähnliche Zerstäubung wie als Kathode im Glimmstrom. Der Beschlag ist in Luft viel intensiver als in H. [Nähere Angaben im Original.] V. KOHLSCHÜTTER (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 871).

ε) *Radiumstrahlen.* — Kathodenstrahlen des Ra erzeugen in Pt eine Sekundärstrahlung. [Einzelheiten im Original.] E. PASCHEN (*Physikal. Z.* **5**, 502; *C.-B.* **1904** II, 879). Ueber Mitteilung von Radioaktivität an Pt s. a. P. CURIE u. A. DEBIERNE (*Compt. rend.* **133**, (1901) 931). Pt und Pd, als Sulfide gefällt, sind auch nach zweimonatigem Verweilen in einer Lsg. mit der 200-fachen Menge Uransalz nur sehr schwach aktiviert, höchstens 1/5 von der α- und β-Wrkg. des U. Der Tatsache, daß die Platinmetalle in gelöstem Zustande nur sehr wenig aktivierbar sind, entspricht auch das Ergebnis, daß blanke Streifen von Pt und Pd nach monatelangem Eintauchen in konz. PCl_3-Lsg. kaum nachweisbare α- und β-Aktivität zeigen. Mit radiumhaltigem $BaCl_2$ wurden Pd und Ir viel weniger induziert als Pb. Durch Radiobleisalz, das nicht konz. aktiv, sondern nur von heterogenen Stoffen befreit ist, werden Ir, Pd, Rh und Pt ganz außerordentlich kräftig induziert, wenn sie mit ihm als Chlorid-Lsg. 3 Wochen in Berührung bleiben und dann durch Formalin oder Hydroxylamin abgeschieden werden. Die α-Aktivität des Ir übertrifft die des Ausgangsmaterials um das Hundertfache und kann noch viel höher gesteigert werden durch Verwendung von sehr viel Pb neben sehr wenig Ir. Die Entladungszeiten der unter völlig gleichen Bedingungen mit nur wenig Radiobleisalz aktivierten Metalle Ir, Rh, Pd, Pt stehen bei 100 Volt Spannungsverlust im Verhältnis von 5 : 15 : 18 : 20 Sekunden. Mit der Absorptionsfähigkeit der Platinmetalle für Gase hängt diese auffallend große Aktivierbarkeit durch Radiobleisalz nicht zusammen, da beim Ueberführen des als aktiviertes Metall gefällten Pt in $PtCl_2$ die Entladungszeiten für 100 Volt Spannungsabfall sich nur im Verhältnis von 3 : 8 Sekunden ändern. Auch zeigt das als Metall gefällte Pt keine stärkere α-Wrkg. als das aus einem anderen Teil derselben Lsg. nach der mit H_2SO_4 erfolgten Fällung des Pb durch H_2S niedergeschlagene Sulfid. Im Verhältnis zu andern Elementen ist die Aktivierbarkeit der Platinmetalle durch radioaktives Pb größer, durch U kleiner als die der Erdalkalimetalle. Die Platinmetalle, in der Reihenfolge Ir, Pd und Pt, werden als Chloride auch in salzsaurer Lsg. durch den 50-fachen Ueberschuß an Bi-Polonium-Salz ebenfalls sehr stark aktiviert. Auch als feste Metallstücke (und nicht als Ionen) nehmen sie aus den Lsgg. Aktivität auf: Pd und Ir, in schwächerem Grade auch Pt, aus Lsgg. von sorgfältig gereinigtem $PbCl_2$ (Aktivität etwa eine Uraneinheit) der Pechblende so viel, daß bei großem Ueberschuß des aktivierenden Salzes und mehrtägigem Verweilen in der auf etwa 60° erwärmten Fl. die Intensität der α-Strahlung eines solchen Blechstreifens bis zu 3000 Uraneinheiten steigen kann. Diese Aktivität ist sehr nachhaltig. Beim Erhitzen aber entweicht die α-Aktivität in wenigen Sekunden, während die β-Aktivität bestehen bleibt. K. A. HOFMANN, L. GONDER u. V. WÖLFL (*Ann. Phys.* [4] **15**, (1904) 619). — Die α-Teilchen des Ra werden durch Pt verlangsamt. E. MARSDEN u. H. RICHARDSON (*Phil. Mag.* [6] **25**, 184; *C.-B.* **1913** I, 879). — Emission von δ-Elektronen durch Pt unter dem Einfluß von α-Strahlen [Kurve und Näheres im Original]: H. A. BUMSTEAD u. A. G. MCGOUGAN (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **34**, 309; *Phil. Mag.* [6] **24**, 462; *C.-B.* **1912** II, 1803). Vgl. a. N. CAMPBELL (*Phil. Mag.* [6] **24**, 527; *C.-B.* **1912** II, 1804). — Ein Bündel von ursprünglich homogenen β-Strahlen wird durch Passieren einer dünnen Platinschicht heterogen, W. WILSON (*Proc. Roy. Soc.* [A] **87**, 310; *C.-B.* **1912** II, 1765); erlangt verschiedene Geschwindigkeiten. Die Absorptionskurve des Strahlenbündels ist (nach einem etwas steileren Anfang) exponential, was wohl durch die im Pt durch die einfallenden Strahlen erzeugte Sekundärstrahlung bewirkt wird. J. A. CROWTHER (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **15**, 442; *C.-B.* **1910** II, 780; s. a. *Proc. Roy. Soc.* [A] **84**, (1910) 241). Das Atomabsorptionsvermögen von Pt für α-Strahlen wird um etwa 12.5 % vermindert, wenn die Strahlen vor dem Eindringen in das Metall eine Strecke von 1.9 cm in der Luft zu durchlaufen haben. Es beträgt 4.49, B. KUČERA u. B. MAŠEK (*Physikal. Z.* **7**, (1906) 632); 4.12, W. H. BRAGG u. R. KLEEMAN (*Phil. Mag.* [6] **10**, (1905) 318); 4.16. BRAGG (*Phil. Mag.* [6] **11**, (1906) 617). Absorptionskoeffizient von β-Strahlen des Ra durch Pt: 193, V. J. LAINE (*Physikal. Z.* **7**, (1906) 421); von γ-Strahlen: 1.167. [Kurve im Original.] J. A. MC CLELLAND (*Phil. Mag.* [6] 8, 67; *C.-B.* **1904** II, 389). Der Wert λ/ϱ (Absorptionskoeffizient für Ra-Strahlen/Dichte) für Pt beträgt 9.4, CROWTHER (*Phil. Mag.* [6] **12**, (1906) 385); λ für γ-Strahlen von mit 7 mm dickem Pb bedecktem Ra: 1.043; $\lambda \times 100/\varrho$: 4.85. S. J. ALLEN (*Phys. Rev.* **32**, (1911) 224). Die durch Ra-Strahlen in Pt erregte sekundäre Strahlung beträgt [$R/J_0 \times 100$, vgl. das Original] 47, die durch γ- und β-Strahlen des Ra erregte (die des Pb = 100) 92,

J. A. Mc Clelland bei Crowther (*a. a. O.*, 391; *Phil. Mag.* [6] 9, (1905) 236); die durch β-Strahlen des U erregte 14.5. Crowther. — Der elektrische Widerstand des Pt steigt bei Einw. von $RaBr_2$ (das in einer Röhre befindlich ist, um die das Metall als Draht gewickelt ist) und sinkt nach Entfernung des $RaBr_2$ auf den alten Wert. B. Sabat (*Compt. rend.* 140, 644; *C.-B.* 1905 I, 1078). — α-Strahlen werden beim Durchgang durch Pt zerstreut. L. Meitner (*Physikal. Z.* 8, 489; *C.-B.* 1907 II, 1379). — Die lichtelektrische Empfindlichkeit von Pt wird durch α-Strahlen verstärkt. Die Erscheinung beruht auf einem sekundären Prozeß, indem die Oberfläche des Pt durch das Auftreffen der α-Strahlen von den absorbierten Gasen befreit wird. H. Dember (*Verh. d. physik. Ges.* 13, 313; *C.-B.* 1911 I, 1783). Vgl. hierzu auch Crowther (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 14, 340; *C.-B.* 1908 I, 1445). — Demonstrationsversuch der durch Ra-Strahlen in Pt erregten Sekundärstrahlung: K. Siegl (*Physikal. Z.* 7, 106; *C.-B.* 1906 I, 902).

ζ) *Sonstige radioaktive Strahlen.* — Aktivierung von Platinfolie mit *Aktinium:* O. Hahn (*Physikal. Z.* 10, 81; *C.-B.* 1909 I, 730). — Die *Thoriumemanation* wird bei Weißglut weder von kompaktem Pt noch von Platinschwarz absorbiert. E. Rutherford u. F. Soddy (*Proc. Chem. Soc.* 18, 2; *C.-B.* 1902 I, 512). Der Abfall der durch Th induzierten Aktivität [Zahlen für Pt im Original] wird durch das Material des Metalls, das induziert wird, nicht beeinflußt, dagegen wohl die Schnelligkeit, mit der sich die verschiedenen Metalle aufladen, sodaß Pt nach 17 Stunden nur die Hälfte der induzierten Th-Aktivität zeigt wie Pd [s. bei diesem]. Die induzierte Aktivität verhält sich wie ein Nd. auf dem Metall. So nimmt sie bei Behandlung mit W., Säuren, NH_3, Salz-Lsgg., Ae., A. usw. mehr oder weniger ab. Bei wenige Sekunden langem Glühen verliert ein Platindraht von 0.08 mm Durchmesser in der Bunsenflamme seine Aktivität bis auf 0.5 %. [Ueber das Verhalten der Bleche und der mit ihnen behandelten Lsgg. bei Elektrolyse s. das Original.] F. von Lerch (*Ann. Phys.* [4] 2, (1903) 750). Geschwindigkeitsänderung der β-Strahlen des ThA in Pt: O. v. Baeyer (*Physikal. Z.* 13, 485; *C.-B.* 1912 II, 675).

b) *Eigenstrahlung.* — [S. hierzu auch Abschnitt F, c, α).] — Pt sendet Strahlen aus. [Versuchsanordnung im Original.] Davon erzeugen die α-Strahlen auf 1 qcm in der Sekunde bei vollständiger Absorption in Luft 74 Ionen (für Sekundärstrahlen 411), die β- und γ-Strahlen in jedem ccm Luft in der Sekunde 17.3 (für Sekundärstrahlen 15.1), während die Dicke der Luftschicht, durch die vollständige Absorption der α-Strahlen erzeugt wird, 12.0 beträgt. N. R. Campbell (*Phil. Mag.* [6] 11, 206; *Jahrb. Radioakt. Elektron.* 2, 434; *C.-B.* 1906 I, 809). Ein Teil der von Pt ausgehenden Strahlung (bei der Ionisation von durch Platinwände eingeschlossener Luft) ist analog der sekundären durch Röntgen- oder andere Strahlen hervorgerufenen. Der Absorptionskoeffizient der Luft für diese Strahlung ist 0.56. Campbell (*Phil. Mag.* [6] 9, (1905) 543). — Gestreckter Platindraht scheint ausschließlich oder stark vorwiegend eine Art n-Strahlen (n_1-Strahlen) auszusenden, die im Gegensatz zu gewöhnlichen n-Strahlen eine Abschwächung eines schwach leuchtenden Punktes bewirken. R. Blondlot (*Compt. rend.* 138, 545; *C.-B.* 1904 I, 979). — Sendet in voller Glühhitze Strahlen aus, die durch Papier hindurch auf die photographische Platte wirken. A. Remelé (*Ber. d. physik. Ges.* 6, (1908) 804; *C.-B.* 1909 I, 123). — Sendet Moserstrahlen aus, die eine Silberplatte durchdringen, ohne eine Legierung zu bilden. N. Piltschikoff (*Physikal. Z.* 7, (1906) 69). — Ueber eine von glühendem Pt ausgehende (vom Temp.-Abfall abhängige) Strahlung s. J. A. Le Bel (*Compt. rend.* 152, (1911) 129; *Ann. Phys. Beibl.* [4] 35, (1911) 1262). — Durch glühenden Platindraht verursachte Radioaktivität: Th. Tommasina (*Compt. rend.* 138, (1904) 1157). — Auf die sogenannte freiwillige Ionisation von Luft durch die Entladung eines im Innern eines Gefäßes befindlichen Drahtes zeigen verschiedene Platinsorten als Gefäßwand verschiedene Einww. Durch Glühen wird die Aktivität des Pt nicht geändert.

Diese Aktivität beträgt nur etwa $^1/_{3000}$ von der des Uran. R. J. STRUTT (*Phil. Mag.* [6] 5. 680; *C.-B.* 1903 II, 4).

E. *Magnetische Eigenschaften.* — [Magnetische Eigenschaften des Erzes s. S. 16.] — Völlig eisenfreies Pt ist, wenn auch nur sehr schwach, magnetisch. MOUTON bei BROCH, SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. STAS (*Procès verbaux des séances de 1878 du comité intern. des poids et mesures, Paris* 1879, 138). Ein bearbeitbares Stück Pt wurde niemals frei von Magnetismus gef. Pt ist wahrscheinlich sehr schwach magnetisch. [Einzelheiten im Original.] M. FARADAY (*Pogg.* 70, (1847) 35). — Atommagnetismus $+0.227 \times 10^{-6}$. ST. MEYER (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] 108, (1899) 177; *Monatsh.* 20, (1899) 369). — Die auf die Vol.-Einheit bezogene magnetische Suszeptibilität $\varkappa$ beträgt für ein Blech von 0.5 mm Dicke $+22.6 \times 10^{-6}$, W. FINKE (*Ann. Phys.* [4] 31, (1910) 167); für Blech von 5 mm 22.0×10^{-6}, für solches von größerer Dicke 29.0×10^{-6}. J. KÖNIGSBERGER (*Wied. Ann.* 66, (1898) 698). Die spez. magnetische Suszeptibilität ($\times 10^{-6}$) ist bei Zimmer-Temp. für Blech (mit 10.8‰ Fe) beim Feldwert 13: +1.55, ∞: +1.32 [Kurve für verschiedene Feldwerte im Original]; für Draht +1.097 [Mittel aus etwa 15 Bestt. bei verschiedenen Feldwerten]; nach den obigen Werten von KÖNIGSBERGER bzw. FINKE 1.35 bzw. 1.050; beträgt also +1.07. Mit der Temp. nimmt sie langsamer ab, als das Curie'sche Gesetz fordern würde. K. HONDA (*Ann. Phys.* [4] 32, (1910) 1046). Als Wert ist auf Grund neuer Verss., die im übrigen eine Bestätigung derjenigen von HONDA ergaben, 0.8 anzunehmen. M. OWEN (*Ann. Phys.* [4] 37, (1912) 667). Vgl. a. DU BOIS u. HONDA (*Verslag Akad. Amst.* 18, (1910) 666) und DU BOIS u. OWEN (*Verslag Akad. Amst.* 20, (1912) 673). — Pt ist mehr als Cu für induzierten Magnetismus empfänglich. J. LAMONT (*Pogg.* 71, (1847) 128). Die Intensität der elektromagnetischen Induktion in einem Platindraht beträgt (die des Cu = 100 gesetzt) 24.5. [Einzelheiten im Original.] S. H. CHRISTIE (*Phil. Trans.* 123, (1833) 139). — Magnetisierbarkeit und elektrisches Leitvermögen: W. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* 33, (1888) 51). — *Halleffekt*: Die Wrkg. des Effekts auf Pt ist bei 20° 2.4, wenn die auf Fe —78, die auf Au 6.8 und auf Sn 0.2 beträgt. E. H. HALL (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 20, (1880) 161; *Phil. Mag.* [5] 10, (1880) 323). Halleffekt bei Zimmer-Temp. (Drehungsvermögen $R = \frac{e_1}{I_1 M}$, wo e_1 = EMK. des Transversaleffekts, bezogen auf die Längeneinheit, I_1 = Dichtigkeit des die Platte durchfließenden Stroms, M = Intensität des magnetischen Feldes): —0.00024, A. VON ETTINGSHAUSEN u. W. NERNST (*Ber. Wien. Akad.* [II] 104, (1886) 602)); —0.000127, ZAHN (*Jahrb. Radioakt. Elektron.* 5, (1908) 166); 0.000202. A. W. SMITH (*Phys. Rev.* 30, (1910) 11). Aus den Unterss. von W. FREY (*Dissert., Leipzig* 1908) über den Halleffekt, kann man ziemlich sicher schließen, daß Pt bei höherer Temp. keinen Temp.-Koeffizienten des Hall-Effekts besitzt. H. ALTERTHUM (*Ann. Phys.* [4] 39, (1912) 934). Dagegen gibt A. SMITH (*Phys. Rev.* 30, (1910) 1) an, daß der Halleffekt beim Pt mit fallender Temp. von 202 bei 293° (abs.) auf 222 bei 83° zunimmt. Unter Hinzunahme des Werts von VON ETTINGSHAUSEN u. W. NERNST (*Ber. Wien. Akad.* 94, (1886) 28) (a), erhält man ziemlich übereinstimmend (die Werte $\times 10^6$ unter (b) von SMITH, die unter (c) von ALTERTHUM):

	(a)	(b)		(c)	
T°	290	83	293	83	291
	238	222	202	198	202

[T° ist abs. Temp.] Die Kurve der Veränderung des Halleffekts mit der Temp. [Werte bei 20°, 83°, 194° und 291° T] ist unregelmäßig und zeigt ein Minimum zwischen 83° und 194°. ALTERTHUM (*a. a. O.*, 940). — Von älteren Angaben über den Magnetismus des Pt sind hier noch zu erwähnen: J. P DESSAIGNES (*J. Phys. Chim.* 83, (1816) 15; *Schw.* 20, (1817) 86), P. DULK (*Kastn. Arch.* 1, (1824) 38) und F. GOBEL (*Schw.* 60, (1830) 415; *Edinb. N. Phil. J.* 11, (1831) 388).

F. *Elektrische Eigenschaften.* — *Uebersicht:* a) Elektronenzahl, S. 97. — b) Elektrische Leitfähigkeit, S. 97. — c) Elektrisches Verhalten in Gasen, S. 102. — d) Thermoelektrische Eigenschaften, S. 109. — e) Lichtbogen. S. 114. — f) Elektromotorisches Verhalten, S. 114. — g) Lichtelektrischer Effekt, S. 128. — h) Verschiedenes, S. 129.

a) *Elektronenzahl.* — Zahl der Elektronen in 1 At., je nach der Annahme einer von zwei von J. J. Thomson angegebenen Formeln, 605 bzw. 6500. J. A. Crowther (*Proc. Roy. Soc.* [A] **84**, (1910) 239). Zahl der negativen Elektronen in der Vol.-Einheit 1×10^{22} (Mittelwert), E. Bose (*Physikal. Z.* **7**, (1906) 374), welche Zahl infolge eines Versehens bei der Berechnung um das 23-fache zu groß ist (jedoch konnten die Verss. Bose's auch im Prinzip nicht bestätigt werden), Pohl (*Physikal. Z.* **7**, (1906) 501); 5×10^{21}, Wilson bei Bose; 10^{24}, Drude bei Bose; 2×10^{22}. H. A. Wilson (*Proc. Roy. Soc.* [A] **82**, (1909) 72). Zahl der Korpuskeln in 1 ccm Metall 10^{22}, Patterson (*Phil. Mag.* [6] **3**, (1902) 655); nach der Korpuskulartheorie der elektrischen Leitfähigkeit 10^{21}, O. W. Richardson (*Proc. Roy. Soc.* **71**, (1903) 415; *Physikal. Z.* **5**, (1904) 10); 5.1×10^{21}. F. Deininger (*Ann. Phys.* [4] **25**, (1908) 306). — Zahl der At. im Mol. > 30 bis 40. E. O. von Lippmann (*C.-B.* **1886**, 756 [Originalabhandlung]). — Die Gesamtzahl der Valenzelektronen in Pt beträgt 1.9. [Näheres im Original.] W. Meier (*Dissert.*, *Göttingen*; *Ann. Phys.* [4] **31**, (1910) 1049).

b) *Elektrische Leitfähigkeit.* — [Unter teilweiser Benutzung von Wiedemann (*Die Lehre v. d. Elektrizität*, 2. Aufl., *Braunschweig* **1893**) und Angabe seiner zum Teil umgerechneten Zahlenwerte. — Leitfähigkeit von Legierungen s. bei diesen.]

α) *Aeltere Angaben.* — Die Leitfähigkeit, bezogen auf Cu = 100, beträgt 18 bzw. 19.8. Davy (*Phil. Trans.* **111**, (1821) 433) bei S. H. Christie (*Phil. Trans.* **123**, (1833) 139); 21.6, Cumming (*Manuel of Electro-Dynamics*, 288) bei Christie; s. a. F. P. Dulk (*Kastn. Arch.* **1**, (1824) 35); 20, W. S. Harris (*Phil. Trans.* **107**, (1827) 18; *Proc. Roy. Soc.* **2**, (1833) 298; *Pogg.* **12**, (1828) 280); bezogen auf Hg = 100 : 855, Pouillet bei E. Becquerel (*Ann. Chim. Phys.* [3] **17**, (1846) 244); bezogen auf Ag = 100 : 8.042, Becquerel; 10.4, P. Riess (*Reibungselektrizität* **1**, 134); 10.53 bei 20.7° (Ag bei 0° = 100), A. Matthiessen (*Pogg.* **103**, (1858) 429; *Phil. Trans.* **148**, (1858) 383; *Ann. Chim. Phys.* [3] **54**, (1858) 255); 10.6, L. Weiller (*Rev. Industr.* **1884**, 242; *Dingl.* **253**, 134; *J. B.* **1884**, 249); 18.03 (ber., bezogen auf hart gezogenes Ag). Matthiessen u. C. Vogt (*Pogg.* **122**, (1864) 19). Nimmt man das Leitungsvermögen des Pt zu 100 an, so ist dasjenige des Cu 609, Becquerel bei Pouillet (*Elements de physique expériment.*, **1829**, I, 754; *Pogg.* **15**, (1829) 92); 738. Pouillet. — Widerstand, bezogen auf Cu = 100 : 1099 bis 1108, Becquerel; 644. Riess bei A. Arndtsen (*Pogg.* **104**, (1858) 13). — Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temp. wird (die Leitfähigkeit von Cu bei 0° = 100 gesetzt) durch die Formel gegeben: $\lambda_t = 14.165 - 0.03890\,t + 0.00006586\,t^2$ (aus Beobachtungen von 0° bis 200°). E. Lenz (*Mém. Acad. Pétersb.* **2**, (1833) 631; *Pogg.* **34**, (1835) 432). Auf Cu = 100 bezogen, ist die Leitfähigkeit bei 0° : 14.16, 100° : 10.93, 200° : 9.02. Lenz (*Pogg.* **45**, (1838) 119). Die Zunahme des Widerstands beträgt für 1° 0.001861. Becquerel (*Compt. rend.* **22**, (1846) 416; *Ann. Chim. Phys.* [3] **17**, (1846) 265). Für die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temp. (den des Cu bei 0° = 100 gesetzt) ergibt sich die Formel: $W_t = 678.108 + 2.21904\,t$. [Ausführliche Zahlenangaben im Original.] Arndtsen (*a. a. O.*; *Ann. Chim. Phys.* [3] **54**, (1858) 440). Der Widerstand steigt beim Erhitzen von 21° auf Hellgelbglut von 1985.5 bis 6000 und fällt nach dem Abkühlen auf 1984.2. J. Müller (*Programm d. Gymn. z. Wesel*, **1857**; *Pogg.* **103**, (1858) 176).

β) *Abhängigkeit von der Temperatur.* — [Ueber Platinwiderstandsthermometer s. bei Verwendung, Abschnitt A, c, β).] — Der spez. Widerstand von 1 ccm ist bei 0° in C. G. S.-Einheiten 10917. J. Dewar u. J. A. Fleming (*Phil. Mag.* [5] **36**, (1893) 271; *Wied. Ann. Beibl.* **18**, (1894) 216). Widerstand bei 0° (Hg = 1) 0.1647, Leitfähigkeit (Ag = 100) 9.77 (für angelassenes Pt). R. Benoit (*Compt. rend.* **76**, (1873) 342; *Carls Rep.* **9**, (1873) 55). Abs. Widerstand bei 0° ($\times 10^6$) : 10.228, Leitfähigkeit (Ag = 100) : 14.429. A. Emo (*Atti Ist. Veneto* [6] **2**, 1884; *Wied. Ann. Beibl.* **9**, (1885) 265). Widerstand in Ohm für 1 m langen und 1 qmm dicken geglühten Draht bei 0° : 907×10^{-4} (ber.). Uppenborn (*C.-B. Elektrot.* **7**, (1886) 564; *Wied. Ann. Beibl.* **10**, (1886) 772). Leitfähigkeit für den elektrischen Strom in $(\text{Ohmzentimeter})^{-1}$ bei 18° : 9.17×10^4, Dewar u. Fleming (*Phil. Mag.* [5] **35**, (1893) 281); 9.24×10^4 (für unreines Pt 6.66×10^4). W. Jäger u. K. Diesselhorst (*Abh. Physik.-Techn. Reichsanst.* **3**, (1900) 269). Bezogen auf Ag = 100 ist die Leitfähigkeit 10.6. L. Weeler (*Centralztg. Opt. Mech.* **6**, 28; *Wied. Ann. Beibl.* **9**, (1885) 525). — Spez. Widerstand R in abs. elektromagnetischen Einheiten bei verschiedenen Tempp. t° nach G. Niccolai (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **16**, (1907) I, 909):

t°	400	375	350	325	300	275	250	225	200	175	150	125
R	25985	25132	24254	23361	22490	21572	20648	19753	18885	17927	17032	16058

t°	100	75	50	25	0	—25	—50	—75	—100	—125	—150	—175	—189
R	15102	14124	13146	12182	11193	10234	9248	8207	7212	6218	5200	4192	3580

W/W_{20} bei den Tempp. t° nach M. von Pirani (*Verh. d. physik. Ges.* **12**, (1910) 315) für reines Pt:

t°	0	100	200	300	400	500	600	700	800
W/W_{20}	0.94	1.28	1.62	1.96	2.30	2.64	2.98	3.32	3.65

t°	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
W/W_{20}	3.95	4.25	4.52	4.77	5.01	5.25	5.48	5.70

Widerstand W bei den Tempp. t° (W_1 bis W_3 Werte von Siemens, W_4 von Benoit, W_5 von Ehrhardt) nach T. S. Humpidge (*Proc. Roy. Soc.* **39**, (1885) 16):

t°	0	100	200	400	600	800
W	1.00	1.27	1.53	2.05	2.55	3.04
W_1	1.00	1.29	1.47	1.84	2.16	2.43
W_2	1.00	1.25	1.50	1.98	2.48	2.97
W_3	1.00	1.31	1.62	2.23	2.81	3.37
W_4	1.00	1.23	1.46	1.91	2.34	2.75
W_5	1.00	1.23	1.46	1.90	2.31	2.69

Er ist in Siemens-Einheiten bei den Tempp. t° nach O. Ehrhardt (*Wied. Ann.* **24**, (1885) 229):

t°	602.0	561.5	534.0	437.5	349.0	348.1	275.5	212.9	183.5	124.0	53.6	14.4
W	37.97	36.58	35.80	32.45	29.42	29.36	26.81	24.54	23.46	21.22	18.54	16.91

Er beträgt nach H. L. Callendar (*Phil. Trans.* [A] **178**, (1887) 186, 193) [aus Messungen mit 2 verschiedenen Luftthermometern zusammengezogen und nach steigender Temp. geordnet; weitere sehr ausführliche Zahlenangaben im Original]:

t°	49.9	88.0	96.9	138.7	179.1	205.5	210.2	215.7	233.8
W	1.173	1.304	1.335	1.480	1.620	1.707	1.723	1.7467	1.8057

t°	257.7	263.4	278.2	293.6	317.8	323.8	336.1	342.4	348.6
W	1.8842	1.9038	1.9530	2.0020	2.0806	2.1003	2.1394	2.1591	2.1788

Das Leitvermögen $\varkappa$ (ber. nach $w_t = 0.154\ (1 + 0.0024\,t + 0.0000033\,t^2)$; $\varkappa = {}^1/_w$) ist nach E. Hagen u. H. Rubens (*Ber. Berl. Akad.* **1903**, 416):

t°	170	220	300	600	900	1200	1500
$\varkappa$	4.31	3.84	3.22	1.79	1.11	0.751	0.540

Bis zu Tempp. von 1500° wurde der Widerstand auch zwecks Kontrolle der Temp.-Messungen bestimmt von O. M. Corbino (*Atti dei Linc.* [5] 22, I, 684; *C.-B.* **1913** II, 342). Der Widerstand beträgt bei verschiedenen Tempp., bezogen auf den bei 9° = 1, nach E. H. Griffiths (*Phil. Trans.* [A] **184**, (1893) 390):

t°	—20	0	15	20	25	50	75	100
W	0.9288	1	1.0352	1.0700	1.0874	1.1745	1.2608	1.3468

Widerstand bei den Tempp. t° in Ohm × 10^5 nach O. Berg (*Ann. Phys.* [4] **32**, (1910) 516):

t°	—69.8	—11.8	0	+58.3	+80.9	+102.4
W	69.02	92.10	96.78	119.0	127.5	134.8;

bei tiefen Tempp. nach A. W. Witkowski (*Phil. Mag.* [5] **41**, (1896) 314) in Ohm:

t°	+50	0	—10	20	30	40	50	60	70	80
W	1105.9	1000.0	978.5	956.9	935.2	913.4	891.4	869.3	847.0	824.5

t°	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180
W	801.8	778.9	755.8	732.4	708.9	685.3	661.5	637.3	612.7	588.0

Widerstand eines ccm in B.-A.-Einheiten (= 1/1.01349 Ohm) (in der Annahme, daß 1 ccm bei 100° auch 1 ccm bei —197° bleibt) nach DEWAR u. FLEMING (*Phil. Mag.* [5] **34**, (1892) 326) für reines weiches Pt:

t°	100.2	18	1	—80	—100	—182	—197
ϱ	10912	8698	8248	6133	5295	2821	2290

Widerstand bei tiefen Tempp. nach K. OLSZEWSKI (*Phil. Mag.* [5] **40**, (1895) 207) in Ohm:

t°	0	—78.2	—182.5	—208.5
W	1000	800	523	453

Das Verhältnis W_T/W_0 der Widerstände von sehr reinem Platindraht ist bei den abs. Tempp. T nach KAMERLINGH ONNES (*Verslag Akad. Amst.* **19**, (1910/11) II, 1202):

T	273.09	20.2	14.2	4.3	2.3	1.49
W_T/W_0	1	0.0171	0.0135	0.0119	0.0119	0.0119

Zusammenfassender Bericht über den Widerstand bei tiefen Temperaturen: J. CLAY (*Jahrb. Rad. Elekt.* **8**, (1911) 383). Graphische Darst. des Widerstands von Pt von 0° bis 1000°: SCHLEIERMACHER (*Wied. Ann.* **26**, (1885) 287). Der Widerstand nimmt von 0° bis 100° um 36.69 % zu. FLEMING (*Royal Inst. Great Britain, 5. Juni* **1896**; *Wied. Ann. Beibl.* **20**, (1896) 885).

Formeln für die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temp.: $R_t = R_0 + 0.04379\,t - 0.0000109\,t^2$, L. CAILLETET u. E. COLARDEAU (*J. Chim. Phys.* [2] **7**, (1888) 289); $R_0\,(1 + 0.00366\,t)$, R. CLAUSIUS (*Pogg.* **104**, (1858) 650); für angelassenes Pt $R_0\,(1 + 0.002454\,t + 0.000000594\,t^2)$, R. BENOIT (*Compt. rend.* **76**, (1873) 342; *Carls Rep.* **9**, (1873) 55); in Ohm $0.140 + 325 \times 10^{-6}\,t$, H. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **111**, (1890) 414; *Wied. Ann. Beibl.* **14**, (1890) 1125); zwischen den abs. Tempp. T = 350° und 1000°: $34369 \times 10^{-6}\,T^{1/2} + 216407 \times 10^{-8}\,T - 2413 \times 10^{-4}$. C. W. SIEMENS (*Proc. Roy. Soc., 27. April* **1871**). Statt der [eben angeführten] Formel von SIEMENS ergibt sich aus neueren Verss. [s. oben] $R = 0.03771\,T^{1/2} + 0.002520\,T - 0.2450$. H. L. CALLENDAR (*a. a. O.*, 194). Mit einem nach der Formel von CALLENDAR bei 0°, 100°, 444.7° kalibrierten Widerstandsthermometer aus Pt erhält man korrekte Temp.-Bestt. zwischen 0° und 1100°. Je unreiner das Pt ist, desto fehlerhafter sind die erhaltenen Werte. [Ueber Veränderungen bei hohen Tempp. vgl. das Original.] C. W. WAIDNER u. G. K. BURGESS (*Bull. Bur. Stand.* **6**, (1909) 149; *C.-B.* **1910** I, 1678). Die Formel von CALLENDAR für die Abhängigkeit des Widerstands von der Temp. versagt bei tiefen Tempp. [Ausführliche Zahlenangaben im Original.] F. HENNING (*Ann. Phys.* [4] **40**, (1913) 635). S. ferner darüber J. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* [A] **73**, (1904) 250); P. CHAPPIUS u. J. A. HARKER (*Trav. Mém. du Bur. int.* **12**, (1901)), die [in ihrer großen Arbeit über Widerstandsthermometer] bei —23.5° noch keine Abweichungen fanden. L. HOLBORN (*Ann. Phys.* [4] **6**, (1901) 242). Selbst durch Formeln mit vier und fünf Gliedern konnte ein genauer die Abhängigkeit des Widerstands von der Temp. darstellender analytischer Ausdruck nicht aufgestellt werden. H. KAMERLINGH ONNES u. J. CLAY (*Leiden Comm.* Nr. 95c, **1906**). Die Formel für den Widerstand ist $R/R_c = 1 + 0.0027\,t - 0.00000019\,t^2$. HUMPIDGE (*a. a. O.*, 15). Ein Vergleich der Tempp., die sich aus den Formeln von SIEMENS und von BENOIT für die Widerstandsänderung ergeben, zeigt große Unterschiede. E. L. NICHOLS (*Proc. Am. Assoc.* **1881**, 24; *Phil. Mag.* [5] **13**, (1882) 38; *Ber.* **15**, (1882) 524). Für die Aenderung des Widerstands mit der Temp. schlägt DICKSON (*Phil. Mag.* [5] **44**, (1897) 445) eine parabolische Formel der Form $(R_t - a)^2 = c\,(t + b)$ vor. Diese Formel ist bei hohen Tempp. unbrauchbar. WAIDNER u. BURGESS (*a. a. O.*, 194). Bei 0° gilt $r_t = r_0\,(1 + 0.0030\,t)$, bei —94.57° $r_0\,(1 + 0.00342\,t)$. L. CAILLETET u. E. BOUTY (*Compt. rend.* **100**, (1885) 1188; *Wied. Ann. Beibl.* **9**, (1885) 673). Für die Abhängigkeit des Widerstands von der Temp. ber. sich nach der Formel von CALLENDAR u. GRIFFITHS (*Phil. Trans.* [A] **182**, (1891) 43) eine Kurve stärkerer Krümmung als beobachtet wurde. L. HOLBORN u. W. WIEN (*Wied. Ann.* **56**, (1895) 385). Die Widerstandskurve hat bei ganz tiefen Tempp. eine entschiedene Konkavität nach unten. DEWAR u. FLEMING (*Phil. Mag.* [5] **36**, (1893) 271; *Wied. Ann. Beibl.* **18**, (1894) 215). S. a. J. LANGMUIR (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 1374); A. A. DECKERT (*Elektrochem. Z.* **18**, 91, 126, 160; *C.-B.* **1912**

I, 1414). — Der Temp.-Koeffizient beträgt zwischen 0° und 100° 0.00384, W. JAEGER u. K. DIESSELHORST (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* **3**, (1900) 269; *Ber. Berl. Akad.* **38**, (1899) 719); $\alpha \times 10^3$ für 0° bis 100° 2.90 bzw. 2.52 bzw. 2.30, für 0° bis 357° 2.65 bzw. 2.58 bzw. 2.22, C. BARUS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **36**, (1888) 434) [s. a. STROUHAL u. BARUS (*Abh. Böhm. Ges.* [6] **12**, (1884) Nr. 14) bei GÜRTLER (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 427)]; für 0° bis 100° 3.669. DEWAR u. FLEMING (*Phil. Mag.* [5] **36**, (1893) 271; *Wied. Ann. Beibl.* **18**, (1894) 216). Der Temp.-Koeffizient des Widerstands fällt mit abnehmender Temp. unterhalb 65° abs. Temp. sehr schnell, W. NERNST (*Ber. Berl. Akad.* **1911**, 306; *C.-B.* **1911** I, 1183); ist bei genügend tiefen Temppp. wahrscheinlich negativ. J. KOENIGSBERGER u. O. REICHENHEIM (*Physikal. Z.* **7**, 570; *C.-B.* **1906** II, 850). Im Gegensatz zu BENOIT (*Compt. rend.* **76**, (1873) 342), L. CALLENDAR (*Phil. Mag.* [5] **47**, (1899) 191) und L. HOLBORN u. W. WIEN (*Wied. Ann.* **56**, (1895) 360) fanden, statt einer geringen Abnahme der Widerstandsänderung mit wachsender Temp., ein schnelleres Wachsen des Widerstands E. HAGEN u. H. RUBENS (*Ber. Berl. Akad.* **1903**, 418). — Selbst ganz reines Pt zeigt in seinem Widerstand keine genau übereinstimmende Abhängigkeit von der Temp., und ebensowenig kann man aus dem Verhalten bei niedriger Temp. auf die Werte bei hoher Temp. mit Sicherheit schließen. Bei sehr hoher Temp. wird die Abhängigkeit des Widerstands mehr und mehr gradlinig. Ausgeglühtes, also weicheres Metall hat einen kleineren Temp.-Koeffizienten. [Zahlen und Kurve im Original.] HOLBORN u. WIEN (*a. a. O.*, 384). Reines Pt ist das einzige als Widerstand für Temp.-Messungen brauchbare Material, da es das einzige Metall mit konstantem, stets reproduktionsfähigem Temp.-Koeffizienten ist. TH. BRUGER (*Physikal. Z.* **7**, (1906) 775; *Ber. d. physik. Ges.* **4**, (1906) 478; *C.-B.* **1907** I, 202).

Der spez. Widerstand von *Platinmohr* (von HERAEUS, D. 11.6) beträgt 0.92 (1 + 0.00145 t), ist also etwa $6^1/_2$ mal so groß wie der von festem Pt, während der Temp.-Koeffizient etwas weniger als die Hälfte desjenigen des festen Pt beträgt. F. STREINTZ (*Ber. Wien. Akad.* [IIª] **109**, (1900) 229; *Monatsh.* **21**, (1900) 461; *Ann. Phys.* [4] **3**, (1900) 1).

γ) *Sonstige Beziehungen.* — Abhängigkeit des Widerstands vom Elastizitätsmodul (als Einheit der Widerstand r beim Elastizitätsmodul M = 1) nach M. ASCOLI (*Atti dei Linc. Memor.* [5] **4**, (1887) 425) [Einzelheiten und Kurve im Original, ebenso Zahlen für einen Draht von 0.0304 cm Durchmesser] für einen Draht vom Durchmesser 0.0415, dessen Widerstand ohne Aenderungen 1.745 Ohm beträgt:

M	1.00000	0.99915	1.00394	1.00558	1.00626	1.00756
r	1.00000	0.99991	0.99871	0.99836	0.99806	0.99772
M	1.00773	1.01007	1.01077	0.01416	0.01538	0.01591
r	0.99763	0.99693	0.99796	0.00079	1.00086	1.00056

Ueber die Abhängigkeit des Widerstands von der Dehnung s. die großen Arbeiten von H. TOMLINSON (*Proc. Roy. Soc.* **26**, (1877) 401; *Wied. Ann. Beibl.* **2**, (1878) 44; *Proc. Roy. Soc.* **39**, (1885) 503; *J. B.* **1886**, 249). Der Widerstand nimmt mit steigendem auf das Metall ausgeübten Druck ab. Im einzelnen ist bei 23° für einen Draht vom Durchmesser 0.48 mm [weitere Einzelheiten (permanenter und zeitlicher Einfluß des Drucks) im Original] [p = Druck in Atm., r = Widerstand in Ohm, $\delta \times 10^7$ = Aenderung des Widerstandes]:

p	1	100	190	300	390	500	595	680	750
r	5.94565	5.94422	5.94295	5.94180	5.94093	5.94016	5.93964	5.93920	5.93886
$\delta \times 10^7$	24.0	23.7	17.6	16.6	11.8	9.2	8.7	8.2	

Bei einer andern Probe wechselte $\delta \times 10^7$ zwischen 15.5 und 8.1. S. LUSSANA (*N. Cimento* [4] **10**, (1899) 77). Die Abhängigkeit des Widerstandes r vom Druck

(P, in Atm.) folgt der Formel $\frac{r - r_0}{r_0} = -1.86 \times 10^{-6}$ P (untersucht an einem Draht von 0.03 mm Durchmesser), A. LAFAY (*Ann. Chim. Phys.* [8] **19**, (1910) 290); $= -1.827 \times 10^{-6}$ P $+ 0.041 \times 10^{-9}$ P^2, E. LISELL (*Om Tryckets Inflytande på det Elektriska Ledningsmotståndet hos Metaller . . ., Upsala* **1903**; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1898**, Nr. 9, 697); $= -1.56$ (bzw. 2.42) $\times 10^{-6}$ P $+$ 0.0521 (bzw. 0.757) $\times 10^{-9}$ P^2 (für 2 verschiedene Drähte). LUSSANA (*N. Cimento* [5] **5**, (1903) 307). — Die relativen Leitfähigkeiten betragen: für Wärme 8.4, für Elektrizität 10.3. G. WIEDEMANN u. FRANZ (*Pogg.* **89**, (1853) 498). Pt hat ein größeres Leitungsverhältnis Wärme: Elektrizität und einen größeren Temp.-Koeffizienten dafür, als dem Gesetz von WIEDEMANN u. FRANZ entspricht. [Zahlen im Original.] W. JAEGER u. H. DIESSELHORST (*Ber.* **38**, (1899) 719; *Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* **3**, (1900) 269). — Beziehung zwischen Widerstand (w) und Ausdehnung (l) bei Tempp. von 0° bis zu einer nahe dem Schmp. des Pt liegenden Temp., bezogen auf die Einheit des Zahlenwerts bei 0° nach E. L. NICOLS (*Proc. Amer. Assoc.* **1881**, 24; *Phil. Mag.* [5] **13**, (1882) 40 [weitere Zahlen im Original]:

w	1.0000	1.5071	2.1212	2.3035	2.8633	3.3533	3.4151
l	1.00000	1.00125	1.00380	1.00489	1.00763	1.01022	1.01042
w	3.7090	3.7813	3.8904	4.0303	4.0655	4.0841	4.2005
l	1.01229	1.01285	1.01371	1.01450	1.01495	1.01514	1.01567

Die Leitfähigkeit eines frischen Drahtes vermehrt sich beim Ausglühen im Verhältnis 100:100.3, W. SIEMENS (*Pogg.* **110**, (1860) 18), 100:101.3. E. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [3] **17**, (1846) 253). Aenderung des Widerstands nach schwachem Ausglühen: -5.3 %, nach starkem: $+5.8$ %, nochmals nach dem Abschrecken: -0.7. CHWOLSON (*Bull. Acad. Pétersb.* **10**, 379; *Wied. Ann. Beibl.* **1**, (1877) 363). Vgl. a. JOHNSON (*Chem. N.* **42**, (1880) 76; *Wied. Ann. Beibl.* **5**, (1881) 138). Die Leitfähigkeit, auf 0° reduziert, ist für hartes Pt 0.98150, für mit einem Strom von 20 Amp. geglühtes weiches 0.97555, was einer Abnahme von 0.61 % entspricht. G. W. A. KAHLBAUM u. E. STURM (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 290). Der spez. Widerstand von Pt (D^0. 21.31) beträgt bei 0° für durch lange fortgesetztes intensives Schmelzen vor dem Knallgasgebläse auf Kalk immer mehr gereinigten Draht 12.0 bzw. 13.3 bzw. 14.9. C. BARUS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **36**, (1888) 434). Der Leitungswiderstand von Platinkörpern, die starkem Temp.-Wechsel ausgesetzt sind, ändert sich ebenso wie ihre Mol.-Struktur, sodaß sie nach einiger Zeit keine vergleichbaren Ergebnisse mehr liefern. HEINTZ (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **46**, (1887) 151). Der Widerstand von Platindraht [Zahlen im Original] nimmt beim Erhitzen um so schneller und um so mehr ab, je höher die Temp. ist. Mit wachsender Zieh-Geschwindigkeit des Drahts wird die gesamte Widerstandsänderung um etwa 0.1 vergrößert. [Weitere Angaben im Original.] P. COHN (*Wied. Ann.* **41**, (1890) 71). — Durch Belichtung wird die Leitfähigkeit von Pt vergrößert, R. BÖRNSTEIN (*Habilitationsschrift*; *Naturwiss. Ver. Heidelberg* 2, (1877) Heft 1); nicht verändert. W. SIEMENS (*Ber. Berl. Akad.*, 7. *Juni* **1877**; *Wied. Ann.* 2, (1877) 521, 530); G. HANSEMANN (*Wied. Ann.* 2, (1877) 550); FR. WEBER (*Züricher Vierteljahrsschr.* 22, 335; *Wied. Ann. Beibl.* 2, (1878) 610). — Der Leitungswiderstand eines Platindrahts wird durch Stromdurchgang, so lange die Stromstärke unter dem (absolut elektromagnetischen) Wert 6 bleibt, nicht geändert. WEBER. Die Zunahme des Widerstands (in ‰, δ) eines Pt-Drahts von etwa 0.1 mm Durchmesser und 35 cm Länge (Gesamtwiderstand etwa 5 Ohm) und die auftretende Erwärmung ($u-u_0$ in °) bei Stromdurchgang beträgt nach W. JAEGER u. H. VON STEINWEHR (*Ann. Phys.* [4] **21**, (1906) 23; *Z. physik. Chem.* **54**, (1906) 428; *Z. Instrum.* **26**, (1906) 240):

Ampere	0.0043	0.0196	0.0355	0.0524	0.0689	0.1000
δ	0	0.03_5	0.10	0.23_5	0.41	0.88
$u-u_0$	0	0.009	0.025	0.059	0.101	0.220

— Der spez. Widerstand von zerstäubtem Pt ist je nach der vermehrten Oxydation der Schicht 11.3-, 23.1-, 82.3 mal größer als der des nicht zerstäubten. J. MOOSER (*Wied. Ann.* 42, (1891) 659). Widerstand von dünnen Schichten: LONGDEN (*Phys. Rev.* 11, (1900) 40); J. PATTERSON (*Phil. Mag.* [6] 4, (1902) 662). — Widerstandsänderungen von dünnen Platinschichten durch Influenz: E. BOSE (*Physikal. Z.* 7, 373; *C.-B.* 1906 II, 395). Vgl. dagegen R. POHL (*Physikal. Z.* 7, 500; *C.-B.* 1906 II, 584). — Widerstand von Platindraht für Hochfrequenzströme: A. BROCA u. TURCHINI (*Compt. rend.* 140, 1238; *C.-B.* 1905 II, 21). — Ein Platindraht ändert seinen Widerstand im Magnetfelde nicht. K. BAMBERGER (*Widerstandsmessungen im Magnetfeld, Dissert., Berlin* 1901; *Wied. Ann. Beibl.* 26, (1902) 612). Die Widerstandsänderung eines Drahtes von 0.05 mm Durchmesser (Widerstand = 22.95 Ohm bei 20.47°) beträgt bei transversaler Magnetisierung im magnetischen Felde von 11500 bzw. 16210 Gauß $+0.0_3075$ bzw. $+0.0_3138$. L. GRUNMACH mit F. WEIGERT (*Physikal. Z.* 7, (1906) 735; *Ber. d. physik. Ges.* 4, (1906) 359; *Ann. Phys.* [4] 22, (1906) 170). [Kurve im Original.] Von der Intensität des magnetischen Feldes H ist der Widerstand eines in ihm befindlichen Platindrahts abhängig; und zwar beträgt δ (Veränderung im Magnetfeld / Totalwiderstand) für einen Draht vom Durchmesser 0.15 mm mit dem Widerstand 13.48 Ohm nach N. DAGOSTINO (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 17, (1908) I, 538):

H	2400	3690	4840	6510
$\delta \times 10^6$	—2.5	—6.1	—11	—20

Platindraht erhält beim Glühen in O einen bis zu 3.8 % größeren Widerstand. G. SZIVESSY (*Ann. Phys.* [4] 23, 963; *C.-B.* 1907 II, 1578). Ueber dauernde Widerstandsänderung von Drähten aus Pt unter dem Einfluß von H und SiO_2 s. L. HOLBORN u. W. WIEN (*Wied. Ann.* 56, (1895) 379). Die Zunahme des Widerstands von Pt durch Einw. von H ist wahrscheinlich eine reine Oberflächenwirkung. [Näheres im Original.] H. A. WILSON (*Phil. Trans.* [A] 202, (1903) 265). — Zahl der bei der Leitung beteiligten Elektronen: NICHOLSON (*Phil. Mag.* [6] 22, (1911) 245). Theoretisches über Leitvermögen und Atomwärme: F. STREINTZ (*Ann. Phys.* [4] 8, 847; *C.-B.* 1902 II, 497); über Widerstand und Ausdehnung: W. BRONIEWSKI (*J. Chim. Phys.* 5, (1907) 57, 609; *C.-B.* 1908 I, 791). — Experimentelle Best. des Leitungswiderstandes von Platinblechen zur Prüfung theoretischer Formeln von STEFAN und von KIRCHHOFF: A. VON OBERMAYER (*Ber. Wien. Akad.* [II] 60, (1869) 245).

c) *Elektrisches Verhalten in Gasen.* α) *Ionisation von Gasen durch heißes Platin.* α^1) *Der Vorgang.* — Von einem glühenden Platindraht werden feine Teilchen fortgeschleudert, die sich in der umgebenden Luft zerstreuen und auf diese Weise staubfreie, für die Aufnahme von Elektrizität aus Spitzen nicht geeignete Luft wieder ladungsfähig machen. Die als Luftelektrizität beobachteten Ladungen haben ihren Sitz auf den von dem glühenden Draht fortgeschleuderten oder bereits in der Luft befindlichen nicht gasförmigen Teilen. [Ausführliche Angaben im Original.] R. NAHRWOLD (*Wied. Ann.* 31, (1887) 473; s. a. schon *Dissert.*, 1876; *Wied. Ann.* 5, (1878) 472). Im Kontakt mit glühendem Pt (und andern Körpern) werden Luft, Leuchtgas, CO_2 und O positiv elektrisch [Näheres im Original], J. ELSTER u. H. GEITEL (*Wied. Ann.* 19, (1883) 609); auch die staubfrei gemachten Gase, und zwar bleibt die Erscheinung bestehen bei Verminderung des Druckes bis zu der in Crookes'schen Röhren herrschenden äußersten Verd. der Gase. Die Elektrisierung ist positiv für Rotglut und die darüber liegenden Tempp., außer bei H, der sich bei höherer Tempp. entgegengesetzt verhält. Das Maximum der Elektrizitätsentwicklung liegt bei Luft und CO_2 bei heller Gelbglut. [Ausführliche Angaben im Original.] ELSTER u. GEITEL (*Wied. Ann.* 31, (1887) 125). Ein in verd. Luft oder verd. O glühender Platindraht entladet negative Elektrizität leichter

als positive, in verd. H umgekehrt. [Weitere Angaben im Original.] ELSTER u. GEITEL (*Wied. Ann.* 38, (1889) 39). Glühendes Pt gibt in einer Gasentladungsröhre bis zu einer bestimmten Temp. nur positive Ionen ab, erst oberhalb Weißglut auch negative Ionen. [Einzelheiten im Original.] MAC CLELLAND (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 10, (1901) 241). Letztere werden ferner abgegeben, wenn man die Feldintensität bedeutend verstärkt. [Weitere Angaben im Original.] A. OCCHIALINI (*Atti dei Linc.* [5] 16, (1907) II, 119). Sendet von etwa 1100° an positive Elektronen aus, bei höheren Tempp. negative. Die negative Ionisation in N bei 40 mm Druck wächst mit der Temp. von 1350° bis 1550° zuerst schwächer, dann stärker, während sie bei 1460° mit steigendem Druck von 0 mm bis 800 mm zuerst stark, dann schwächer sinkt. [Kurven im Original.] J. A. HARKER u. G. W. C. KAYE (*Proc. Roy. Soc.* [A] 88, (1913) 528). Durch eine h. feine Platinspirale wird eine Leere elektrisch leitend. O. W. RICHARDSON (*Proc. Roy. Soc.* [A] 71, 415; *C.-B.* **1903** I, 1209). Wird ein Pt-Draht in Luft von sehr geringem Druck (0.001 bis 0.3 mm Hg) auf ein bestimmtes Potential gebracht, so erfährt er bei hohen Tempp. (400° bis 800°) einen allmählichen Stromverlust (durch Ionisation des h. Pt). In dem Metall müssen wohl mehrere Stoffe enthalten sein, die positive Ionen zu bilden vermögen. RICHARDSON (*Phil. Mag.* [6] 6, 80; *C.-B.* **1903** II, 321; *Ann. Phys. Beibl.* 28, (1904) 182 [I]). S. a. H. A. WILSON (*Phil. Mag.* [6] 6, (1903) 267; *Ann. Phys. Beibl.* 28, (1904) 326; *Phil. Mag.* [6] 21, 634; *C.-B.* **1911** II, 181) und RICHARDSON (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 13, 58; *C.-B.* **1905** II, 197). — Ein elektrisch geglühter Platindraht gibt in verd. Luft stark negative Elektrizität ab, die, wenn der Draht längere Zeit auf höherer Temp. gehalten wird, mit der Zeit ab-, nach längerem Ruhen in k. Zustande aber wieder zunimmt. Sorgfältige Reinigung des Drahts mit HNO_3, wiederholtes Ausglühen in der Leere und Einlassen frischer Luft verringert die negative Elektrizitätsabgabe bis auf den 250000 ten Teil. In Luft zeigt der Draht nunmehr geringe Zerstreuung. Reiner Draht in vollkommener Leere würde weder negative noch positive Ionen abgeben. WILSON (*Proc. Roy. Soc.* [A] 72, (1903) 272; *Ann. Phys. Beibl.* 28, (1904) 936 [II]). Platinbleche, die längere Zeit mit zerfallendem Ozon in Berührung waren, rufen in reinem O Leitfähigkeit hervor. F. RICHARZ u. R. SCHENCK (*Ber. Berl. Akad.* **1903**, 1102; *C.-B.* **1904** I, 342). — Durch elektrisches Glühen eines Platindrahts erlangt Luft die Fähigkeit, in Ggw. von Wasserdampf Nebel zu bilden wieder, wenn sie diese durch Befreiung von atmosphärischem Staub verloren hat. O. LODGE (*Nat.* 31, (1885) 268). — Um ein auf einem Glasstreifen in den Verbrennungs-Prodd. von Leuchtgas erhitztes Platinblättchen bildet sich auf dem Glase ringsum ein im wesentlichen aus Zers.-Prodd. des Glases bestehender Hof. Die Wrkg. des Metalls ist keine rein thermische. Aus Verss. [siehe das Original] folgt, daß vom erhitzten Pt Emanationen ausgehen, die eine chemische Wechsel-Wrkg. zwischen den Verbrennungs-Prodd. und dem Glas begünstigen oder beschleunigen. G. T. BEILBY (*Chem. N.* 88, 178; *C.-B.* **1903** II, 1048). Durch planmäßige Aenderung der Zus. des Gasstroms läßt sich nachweisen, daß SO_3 der hauptsächlich wirksame Bestandteil im Gase ist. Feuchtigkeit allein greift das Glas nur in unmittelbarer Nachbarschaft des Metalls an. Welche Rolle das Pt dabei spielt, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, doch spricht vieles dafür, daß das Pt kleine Teilchen (Ionen) entsendet, die beim Auftreffen auf das Glas zugleich als Kondensationskerne für SO_3 dienen. BEILBY (*Chem. N.* 90, 180; *C.-B.* **1904** II, 1374). — Frisches Pt zerstreut negative Elektrizität viel schneller als nach längerem Ausglühen. E. BRUNNER (*Ann. Phys.* [4] 15, 554; *C.-B.* **1904** II, 1688). Die Entladung von h. Pt nimmt bei lange andauerndem Erhitzen ab, erst schnell, dann langsamer, was wahrscheinlich durch eine Veränderung des Zustandes der Mol.-Aggregation des Pt verursacht wird. WILSON (*Phil. Trans.* [A] 197, (1901) 415 [I]). Die Aenderung erfolgte wohl durch die Einw. des H, da die Erhitzung in der Leuchtgasflamme erfolgte. WILSON (*Phil. Trans.* [A] 208, (1908) 261 [III]). Mit oxydierenden

Mitteln (rauchender HNO_3) behandeltes Pt erlangt beim Erhitzen in der Leere bei hohen Tempp. von selbst wieder eine um das mehr als 100 fache Wirksamkeit. Der O bewirkt eine Veränderung des Pt, die ein erheblich geringeres Elektronenemissionsvermögen bedingt und in der äußersten Leere bei hohen Tempp. von selbst wieder verschwindet. Die Dauer, während der diese Veränderung bestehen bleibt, nimmt zu mit der Dauer und der Stärke der oxydierenden Wrkg. Der Eintritt des höheren Elektronenemissionsvermögens erfolgt ziemlich sprunghaft. [Einzelheiten im Original.] K. FREDENHAGEN (*Ber. Sächs. Ges.* 65, 42; *C.-B.* **1913** II, 229). Ein Platindraht, dem man durch fortgesetztes Erhitzen seine ursprünglich vorhandene Fähigkeit nimmt, beim Erhitzen auf eine gegebene Temp. positive Elektrizität zu entladen, kann diese Fähigkeit durch verschiedene Mittel wiedererlangen, z. B. dadurch, daß man ihn einige Zeit lang in die Nähe der Kathode in eine leuchtende Vakuumröhrenentladung bringt, RICHARDSON (*Phil. Mag.* [6] 8, (1904) 400; *Physikal. Z.* 5, (1904) 7), oder ihn einfach mit Luft umgibt. RICHARDSON (I). — Die von h. Pt abgegebene Elektrizitätsmenge ist in H viel größer als in Luft. Bei Drucken unterhalb 0.1 mm Hg wächst die Entladung mit dem Druck und fällt bei dessen Abnahme. WILSON (*Phil. Trans.* [A] **202**, (1903) 352). Bedecken des Pt mit CaO oder BaO hat dieselbe Wrkg. A. WEHNELT (*Ann. Phys.* [4] **14**, 424; *C.-B.* **1904** II, 580; *Phil. Mag.* [6] **10**, (1905) 80). Eine H-Atm. fördert die Entladung ebenso wie eine Temp.-Erhöhung um 360°, Bedeckung mit CaO wie eine Erhöhung um 340°, H und CaO gemeinsam wie eine Erhöhung um 670°. G. H. MARTYN (*Phil. Mag.* [6] **14**, 306; *C.-B.* **1907** II, 1203). Das in H beobachtete Anwachsen der Ionisation rührt von einer Aenderung her, die H auf der Metalloberfläche hervorruft. Mißt man den Sättigungsstrom von der Außenseite einer h. Platinröhre zu einem umgebenden Zylinder in Luft, indem man durch die Röhre H leitet, so wird der positive Abfall durch den H bei sämtlichen Tempp. verstärkt, mehr mit steigender Temp. Bei 1200° ist das Verhältnis zwischen dem Abfall, wenn H bei Atmosphärendruck und dem, wenn Luft in der Röhre ist, sehr nahe 2.2. Bei konstanter Temp. ist die Verstärkung im Abfall proportional der Quadratwurzel aus dem Druck des H in der Röhre, d. h. direkt proportional der Menge H, die hindurchdiffundiert. Danach scheint das H innerhalb des Metalls positiv geladen zu sein. Nur eine geringe Menge (10^{-7}) H tritt in Ionenform aus. Doch wird das meiste davon beim Entwässern aus dem Metall entladen werden. O. W. RICHARDSON (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **13**, 192; *C.-B.* **1906** I, 898). Die Wrkg. von H auf die Entladung liegt an seiner Ggw. in der Oberfläche des Pt: Die H-Atome sind positiv geladen, sodaß sie die Ladung auf der Flächeneinheit in der elektrischen, die Oberfläche des Pt bedeckenden Doppelschicht verringern. Der H scheint sich zunächst im Pt zu lösen, bei höherer Tempp. aber mit ihm eine stabile Verb. von sehr kleinem Dissoziationsdruck zu bilden. Vor der B. dieser Verb. ist die Entladung proportional der Kraft des H-Drucks. WILSON (*Proc. Roy. Soc.* [A] **80**, (1908) 382). Der H wirkt dadurch, daß er den Zustand des Pt verändert, sodaß die Wrkg. auch nach der Entfernung des H bestehen bleibt. RICHARDSON (*Phil. Trans.* [A] **207**, (1906) 413). Auch die positive Entladung in O beruht auf der Ggw. von Gas in der Oberflächenschicht des Platins. WILSON (III, 267). Die von einem qcm glühendem Pt erzeugte Anzahl positiver Ionen besitzt einen von Temp. und Druck abhängigen Minimalwert, der bei kleinen Drucken in O viel größer ist als in andern Gasen (N, Luft, He und H). Unterhalb 1000° wächst er in O proportional der Quadratwurzel des Druckes, wird jedoch bei hohen Drucken (1 Atm.) nahezu unabhängig vom Druck. Der Ionisationsbetrag ist unabhängig von der Zeitdauer, während welcher der Platindraht erhitzt wird, und ist bei den verschiedenen Drähten gleich. Ggw. von N vermindert die Ionisation. [Aenderung des Minimalwerts der Ionisation mit der Temp. s. unter α^2).] Diese Beziehungen

gelten alle für erst in der Leere und dann im betreffenden Gase erhitzte Drähte. Neue Drähte verhalten sich etwas anders. Die positive Ionisation einer h. von Luft umgebenen Platinröhre wird vermehrt, wenn H aus den Ionen heraus-diffundiert, und zwar bei konstanter Temp. proportional der diffundierenden Menge. Die negative wird durch diesen Vorgang nicht beeinflußt, ebensowenig wie durch die Aenderung des Drucks im äußeren Gas. Die negative Ionisation eines in H von 1 mm Druck erhitzten Drahts wird beträchtlich vermindert, wenn der Draht auf ein hohes Potential aufgeladen wird. Bei dessen Verringerung erholt sich der Draht allmählich. Bei längerem Erhitzen des Drahts in der Leere zwecks völliger Vertreibung des absorbierten Gases scheint sein Ionisierungsvermögen trotzdem nicht vermindert. Es ist also jedenfalls keine eindeutige Funktion der absorbierten Gasmenge. Richardson (*Proc. Roy. Soc.* [A] **78**, 192; *C.-B.* **1906** II, 1155 [II]). Die negative Entladung an Platinkathoden ist in He oder Ar bei niedrigen Drucken praktisch dieselbe wie in O oder Luft. F. Horton (*Proc. Roy. Soc.* [A] **79**, (1907) 96). — Ein in H bei hohen Drucken erhitzter Draht verhält sich anders wie ein neuer und ein alter in Luft erhitzter: Er gibt stets eine sehr große vom Druck nahezu unabhängige Entladung, die selbst beim mehrstündigen Erhitzen in einer guten Leere nicht fällt. Die Wrkg. liegt wohl im wesentlichen an der Ggw. von gebundenem H. [Ausführliche Angaben im Original.] Wilson (III, 257, 260). — Entladung von Elektrizität durch h. Pt in Phosphordampf: Richardson (*Phil. Mag.* [6] **9**, 407; *C.-B.* **1905** I, 1308). — Abgabe von elektrisch geladenen Teilchen durch einen glühenden Platindraht während der Katalyse von Knallgas: L. Weissmann (*Z. physik. Chem.* **79**, 257; *C.-B.* **1912** I, 1683); C. Grieb (*Z. physik. Chem.* **79**, 377; *C.-B.* **1912** I, 1684). — Verhalten von Pt bei der Spitzenentladung unter Einw. von Bestrahlung durch ultraviolettes Licht in N bei Zimmer-Temp. und N und H bei der Temp. der fl. Luft: E. Warburg (*Verh. d. physik. Ges.* **3**, 217; *C.-B.* **1905** II, 5). — Erscheinung bei der elektrischen Entladung von spitzen Konduktoren: H. T. Barnes u. A. N. Shaw (*Proc. Roy. Soc.* [A] **82**, 336; *C.-B.* **1909** II, 1109).

α^2) *Theoretisches und Zahlenwerte.* — Die Emission von positiven Ionen aus erhitztem Pt beruht wahrscheinlich in der Hauptsache auf der Emission von absorbierten Gasen. [Ausführliche Angaben im Original.] F. Horton (*Proc. Roy. Soc.* [A] **88**, 117; *C.-B.* **1913** I, 1400). Die Entladung der negativen Ionen ist auf absorbierten H zurückzuführen. Wilson (II). Das Verhalten des Pt bei der Elektronenemission hängt jedenfalls von sehr vielen Faktoren ab und ist keineswegs als bloßer Temp.-Effekt des reinen Metalls aufzufassen. Fredenhagen. Die Hervorrufung positiver Ladungen in einem mit atmosphärischer Luft gefüllten Raum durch einen schwach, negativer durch einen stark glühenden Platindraht ist durch Verbrennung der auf dem Drahte oder in seiner Nähe befindlichen fremden Stoffe zu erklären. Nach ihrer (recht lange dauernden) Verbrennung entstehen durch das Glühen nur negative Ladungen in dem Luftbehälter, die ihren Sitz wahrscheinlich auf den vom glühenden Pt fortgeschleuderten Teilchen haben. In H zerstäubt Pt jedenfalls viel schwerer als in Luft (erst bei intensiver Weißglut). [Einzelheiten im Original.] Nahrwold (*Wied. Ann.* **35**, (1888) 120). Die B. positiver Ionen an 800° w. Draht (oder Mohr) liegt allein an den absorbierten Gasen, deren Mol. das Metall zum Teil in Gestalt von positiven Ionen verlassen. Z. Klemensiewicz (*Anz. Akad. Krak.* [A] **1911**, 417; *Ann. Phys.* [4] **36**, 796; *C.-B.* **1911** II, 1898). Die von h. Pt ausgestrahlten positiven und negativen Ionen sind kinetisch identisch mit den Mol. eines Gases von gleichem Mol.-Gew. und gleicher Temp., und zwar nicht nur bezüglich des Mittelwerts der Geschwindigkeit, sondern die Verteilung ihrer Geschwindigkeit folgt ebenfalls dem Maxwell'schen Gesetz. [Zahlenangaben im Original.] Richardson (*Phil. Mag.* [6] **16**, (1908) 915 [II]). Vgl. a. Richardson u. F. C. Brown (*Phil. Mag.* [6] **16**, (1908) 353); Richardson (*Phil. Mag.* [6] **18**, 681; *C.-B.* **1909** II, 2116). Die kinetische Energie der von h. Pt ausgestrahlten positiven Ionen [Bestimmungs-Methode im Original] ist gleich der mittleren Energie von

Gasmolekülen von gleicher Temp. Wahrscheinlich sind die positiven Ionen Atome einer fremden Substanz, die nach Art der Verdampfung bei der hohen Temp. ausgeschleudert werden. F. C. BROWN (*Phil. Mag.* [6] **17**, 355; *C.-B.* **1909** I, 1137). Bestätigung dieser Theorie [Zahlen im Original] bei BROWN (*Phil. Mag.* [6] **17**, (1909) 665). Theorie der negativen Entladung an h. Pt: WILSON (III, 267). S. dazu (Korrektur) WILSON (*Proc. Roy. Soc.* [A] **82**, (1909) 71).

Mittelwert der spez. Ladung der von h. Pt bei 1100° abgegebenen negativen Ionen [e = EMK., m = M. der Ionen, H = M. eines At. H]: e/m = 1.18×10^7, der positiven Ionen (korrigiert) bei etwa 900° e/m = 387, m/H = 25.0. RICHARDSON u. E. R. HULBIRT (*Phil. Mag.* [6] **20**, (1910) 547). Früher gab RICHARDSON (II, 765) e/m = 384, m/H = 25.7 an. Die Messung des Wertes e/m für die positiven Teilchen ergab, daß diese etwa 27 mal so schwer wie das H-At. sind. Nach spektroskopischer Unters. dürfte CO der Träger der elektrischen Ladung sein. Erhitzt man einen lange ausgeglühten Draht, der nur Teilchen der Größe 28 aussendet, in einer H-Atm. zur Rotglut, so erhält man, nach dem Auspumpen des H, Teilchen der Größe 8 bis 9, woraus folgt, daß die Träger der elektrischen Ladungen die Mol. der von einem Metall absorbierten Gase sind. J. J. THOMSON (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **15**, 64; *C.-B.* **1909** I, 1847). — Sowohl die positiven als auch die negativen Ionen tragen nur bei nicht zu hoher Temp. einfache Ladungen. Oberhalb einer gewissen Temp. finden sich auch Ionen beiderlei Zeichens, die Doppelladungen tragen. Das Verhältnis der letzteren zu der Zahl der Ionen überhaupt wächst mit steigender Temp. J. C. POMEROY (*Phil. Mag.* [6] **23**, 173; *C.-B.* **1912** I, 971). — Die Aenderung des Stroms zwischen Platinelektroden in Luft mit der Temp. kann annähernd durch eine Formel des Typus $A.\Theta^n$, wo Θ die absol. Temp., A und n Konstanten sind, ausgedrückt werden. Der Wert für n ist ungefähr 17 bei einer EMK. von 240, 13 bei einer solchen von 40 Volt. WILSON (I, 436). Die Formel lautet Stromintensität $i = A \sqrt{\Theta} \cdot e^{-\frac{\alpha}{2\Theta}}$. WILSON (II, 274). Dieser Formel folgt die Stromintensität in H, O, N, He und Luft für die positive und negative Ionisation, RICHARDSON (II); in He oder Ar für die negative Entladung. F. HORTON (*Proc. Roy. Soc.* [A] **79**, (1907) 96). Eine für die Abhängigkeit der Stromintensität von der Temp. angegebene Formel RICHARDSON's (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **11**, 286; *Ann. Phys. Beibl.* **26**, (1902) 801) konnte durch die angestellten Verss. nicht bestätigt werden. WILSON. — Die Wärmeentwicklung bei der Absorption von (durch Osmiumdrähte ausgestrahlten) Elektronen durch Pt läßt sich durch Veränderung des elektrischen Widerstandes bestimmen, und aus den Beobachtungen der Potentialsturz berechnen, dem die bei der Ausstrahlung der Elektronen geleistete Arbeit entspricht. Für mit O beladenes Pt ergibt sich 5.5, mit H beladenes 4.5 Volt, welche Werte mit den früher aus dem Temp.-Koeffizienten der Elektronenemission ber. übereinstimmen. [Ausführliche Angaben im Original.] RICHARDSON u. H. L. COOKE (*Phil. Mag.* [6] **20**, 173; *C.-B.* **1910** II, 533). — Für die Wärmeabsorption, die durch die Emission von Ionen erzeugt wird, geben mit einer Schicht CaO bedeckte Platindrähte ganz andere Ergebnisse als Os- und W-Drähte. Während bei letzteren die thermischen Aenderungen bei An- und Abstellung des thermoionischen Stromes innerhalb weniger Sekunden verlaufen, ist es bei ersteren fraglich, ob die Aenderungen in etwa 10 Minuten vollständig sind. Vielleicht kommen hier elektrolytische Vorgänge im CaO in Betracht, die durch den thermionischen Strom herbeigeführt werden und eine Zunahme des Strahlungsvermögens der CaO-Oberfläche bewirken. H. L. COOKE u. O. W. RICHARDSON (*Phil. Mag.* [6] **26**, 472; *C.-B.* **1913** II, 1543). Ueber die bei der Absorption von Elektronen freigemachte Wärme s. a. RICHARDSON (*Phil. Mag.* [6] **21**, (1911) 404). — Zwecks Kenntnis des einer Leere durch erhitztes Pt erteilten Leitfähigkeit wurde die Beziehung zwischen dem Sättigungsstrom, der vom h. Metall in der Leere bei negativer Ladung ausgeht, und der EMK. für die bei verschiedenen Drucken hervorgerufene Leitfähigkeit gemessen. Die Sättigung erzielt man bei einem Potential, das vom Gasdruck abhängt. Die Veränderung des Sättigungsstroms mit der Temp. wurde im Bereich von 10^{-10} bis 10^{-8} Amp. auf 1 qcm Oberfläche untersucht (etwa 1000° bis 1600°). In der Sättigungsstrom und Temp. in Beziehung setzenden Formel $C = A\Theta^{1/2}\,e^{-b/\Theta}$ (wo A und b Konstanten

sind) ist $A = 10^{26}$, $b = 4.93 \times 10^4$. [Weitere Angaben im Original.] RICHARDSON (*Phil. Trans.* [A] **201**, (1903) 497; *Physikal. Z.* **5**, (1904) 9). Dichte des Sättigungsstroms der von glühendem freien oder mit CaO bedeckten Pt ausgesandten Ionen in 10^{-8} Amp. für eine Draht-Temp. von (für unbedecktes Pt) 1300°: 4, 1350°: 11, 1400°: 35, 1450°: 110; (für mit CaO bedecktes Pt):

t°	800	850	900	950	1000	1050	1100	1150
10^{-8} Amp.	2.6	16.0	93.0	410.0	1800.0	6400.0	21000.0	73000.0

Die RICHARDSON'sche Formel für die Beziehung zwischen Draht-Temp. und Sättigungsstrom wird bestätigt. [Weitere Angaben, ausführliche Zahlentabellen, Kurven im Original.] F. DEININGER (*Dissert., Erlangen; Ann. Phys.* [4] **25**, (1908) 306). — Als Träger des negativen thermoionischen Stroms in der Leere (des Entladungsstroms von elektrisch geladenen Körpern zu glühendem Pt) kommen wohl ausschließlich freie Elektronen in Betracht. [Einzelheiten im Original.] Gw. OWEN u. R. HALLSALL (*Phil. Mag.* [6] **25**, 735; *C.-B.* **1913** II, 211).

β) Kathodengefälle. — Das Kathodengefälle bei der Glimmentladung ist für Pt in Volt in H: 300, in sauerstofffreiem N: 232 (Mittelwerte), E. WARBURG (*Wied. Ann.* **40**, (1890) 17); in H: 298, J. STARK bei WINKELMANN (*Handb. Phys.*, 2. Aufl., *Leipzig* **1905**, IVa, 518); in He: 226, in Ar: 167, R. J. STRUTT (*Phil. Mag.* [5] **49**, (1900) 297, 299); in He an platiniertem Pt: 168, an blankem: 160, R. DEFREGGER (*Ann. Phys.* [4] **12**, (1903) 663); in He an auf Hochglanz poliertem Draht: 165, in Ar (Mittel): 163, H. DEMBER (*Ann. Phys.* [4] **20**, (1906) 392); in O: 369, J. W. CAPSTICK (*Proc. Roy. Soc.* **63**, (1898) 356); im Durchschnitt: 370; in Cl: 320 bis 340, in Br: 376 bis 414, in J: 380 bis 430, G. BODE (*Physikal. Z.* **6**, (1905) 618) [Messungen in J s. a. bei W. MATTHIES (*Ber. Erl.* **37**, (1905))]; in Luft: 340, W.-Dampf: 469, NH_3: 582. STARK. — Bei der Glimmentladung in verd. Gasen liegt der Kathodenabfall an Pt etwas unter dem normalen Wert (der durch die Stellung der Metalle in der Volta'schen Spannungsreihe derart gegeben ist, daß der Potentialabfall an der Kathode mit wachsendem elektropositiven, der an der Anode mit wachsendem elektronegativen Wert des Metalls abnimmt), während der Anodenabfall normal ist. C. A. SKINNER (*Phil. Mag.* [6] **8**, (1904) 387; *Sc. Abstr.* [A] **8**, (1905) 120; *Physikal. Z.* **6**, (1905) 610). — Durchschlagsspannung bei Induktorentladung an Platinelektroden im Vergleich mit anderen Metallen: F. MÜLLER (*J. russ. phys. Ges. [physik. Teil]* **39**, (1907) 267; *C.-B.* **1908** I, 791). — Diskontinuität des Potentials der Oberfläche von leitendem Pt: 4.1 Volt, O. W. RICHARDSON (*Physikal. Z.* **5**, (1904) 11); 5.1 Volt. DEININGER. — Kathodenfall an h. Platin: J. A. CUNNINGHAM (*Phil. Mag.* [6] **5**, (1903) 68). — Einfluß einer Kathode aus Pt auf die Länge des CROOKES'schen dunklen Raums: F. W. ASTON (*Proc. Roy. Soc.* [A] **87**, (1912) 437).

γ) Elektrodenzerstäubung. — In GEISSLER'schen Röhren zerstäubt Pt als Elektrode, namentlich Kathode, PLÜCKER (*Pogg.* **103**, (1858) 90), und setzt sich an der inneren Wandung der die Elektrode umgebenden Glaskugel ab. Ein Bestreben der Teilchen, sich nach der Anode hin zu bewegen, wurde nie wahrgenommen. In manchen Fällen, so bei Füllung der Röhren mit Borfluorid, findet auch in längerer Zeit keine Zerstäubung statt. PLÜCKER (*Pogg.* **104**, (1858) 116). Die Zerstäubung geht nur von der Kathode aus, ohne indessen zur Anode zu gelangen. PLÜCKER (*Pogg.* **105**, (1858) 70). Pt als Glimmstromkathode zerstäubt bei geringeren Drucken als 0.6 mm weniger leicht als Au. Der Gew.-Verlust ist von der Temp. der Kathode unabhängig. [Zahlen im Original und (von HOLBORN u. AUSTIN umgerechnete Werte) unten.] G. GRANQUIST (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1898**, 709). Die Zerstäubung als Glimmstrom-Kathode in Drahtform beträgt (auf die von Au = 100 bezogen) 44; der Gew.-Verlust einer Elektrode von 10.1940 g in 24 Stunden 2.0370 g. W. CROOKES (*Proc. Roy. Soc.* **50**, (1891) 88; *Chem. N.* **63**, (1891) 289). — Die Radien der durch Verdampfung von Platinelektroden in trockener Luft erzeugten Teilchen liegen zwischen 4.4 und 14.7×10^{-6} cm, ihre Ladungen in abs. elektrischen Einheiten zwischen 1.2 und 12.4×10^{-10}. F. EHRENHAFT (*Physikal. Z.* **11**, 619; *C.-B.* **1910** II, 778). — Die

Zerstäubung von Pt als Glimmlicht-Kathode in zwei verschiedenen Entladungsgefäßen A und B [Vers.-Anordnung im Original] in Luft und H (p = mm Hg, V = Volt, y = Gew.-Verlust der Kathode für eine Zerstäubungszeit von 30 Min. und eine Stromstärke von 0.6×10^{-3} Amp. in mg $\times 10^{-2}$) beträgt [unter GRANQUIST die aus dessen Verss. umgerechneten Zahlen] nach L. HOLBORN u. L. AUSTIN (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* 4, (1904) 104):

A.	in Luft					in H				
p	0.34	0.28	0.28	0.25	0.25	0.53	0.45	0.39	0.37	
V	890	1040	1190	1300	1440	1280	1430	1890	1930	2090
y	63	83	104	129	138	54	82	83	92	74

B.	in Luft										
p	1.25	1.10	0.48	0.29			0.11	0.05		0.03	
V	360	400	600	960	1200	1200	1540	1850	2210	2220	2360
y	1	3	31	70	104	122	156	211	252	267	280;

nach GRANQUIST (Stromstärke 2.46×10^{-3} Amp.):

p	0.38				0.54				0.95
V	1300	1075	825	600	945	920	835	645	630
y	55	43	30	15	37	32	20	17	20

p	0.95	0.95	0.95	0.17	0.20	0.23	0.38	0.54	0.95	0.95
V	625	580	515	1330	1265	985	835	835	580	515
y	18.5	13	12	63	48	46	30	20	13	12

Die Zerstäubung einer 0.5 mm dicken Platinkathode im Glimmstrom beträgt (Z = Stromdauer in Minuten, mm $\times 10^{-2}$ = Anfangsdruck, mg = Beschlag)

Medium	H	He	N			O			Ar	
Z	30	30	30	45	70	30	30	40	30	30
mm $\times 10^{-2}$	61	34	55	133	17	24	53	60	70	79
mg	0.9	0.5	2.0	2.6	1.0	1.4	2.4	3.7	0.9	0.8

Die Fortführung ist also in He, H und Ar verhältnismäßig gering, größer in N und O. [Verhältnis zu andern Metallen und Aenderung des Gasdrucks während des Zerstäubens im Original.] V. KOHLSCHÜTTER u. R. MÜLLER (*Z. Elektrochem.* 12, (1906) 372). Die kathodische Glimmstromzerstäubung hat für Pt in verschiedenen Gasen die folgenden Werte: He : 0.23, N : 1.2, O : 1.9, Ar : 5. [Stellung des Pt zu andern Elementen im Original.] KOHLSCHÜTTER u. TH. GOLDSCHMIDT (*Z. Elektrochem.* 14, (1908) 233); GOLDSCHMIDT (*Dissert., Straßburg* 1908). Die Zerstäubung ist in H und Ar die gleiche, wenn Gasdruck und Stromdichte gleich sind. Sie wächst annähernd im Quadrat, wenn die Stromstärke linear wächst, und ist annähernd umgekehrt proportional dem Gasdruck. [Weitere Angaben, auch Stellung des Pt zu andern Elementen, im Gegensatz zu KOHLSCHÜTTER, und Kritik von dessen Ergebnissen im Original.] F. FISCHER u. O. HÄHNEL (*Z. Elektrochem.* 14, (1908) 366). Replik und Duplik: KOHLSCHÜTTER (*Z. Elektrochem.* 14, (1908) 417); FISCHER u. HÄHNEL (*Z. Elektrochem.* 14, (1908) 433); KOHLSCHÜTTER (*Z. Elektrochem.* 14, (1908) 437). Die Zerstäubung als Kathode im Plücker'schen Rohr bei niedrigem Druck ist in Ar sehr viel stärker als in O, N oder Wasserstoff. W. RAMSAY bei COOKE (*Z. physik. Chem.* 55, (1906) 537). Bedeckung der Platinkathode mit CaO oder mit Glaspulver vermindert die kathodische Glimmstromzerstäubung. [Zahlen und Einzelheiten im Original.] KOHLSCHÜTTER u. GOLDSCHMIDT (*a. a. O.*, 228); GOLDSCHMIDT. — Ein Einfluß von okkludiertem Gas (O und H) auf die Zerstäubung läßt sich bei höheren Drucken nicht nachweisen. Doch ist es möglich, daß er sich bei hoher Leere vielleicht geltend macht. [Zahlen im Original.] KOHLSCHÜTTER u. GOLDSCHMIDT (*a. a. O.*, 226); GOLDSCHMIDT. — Die Glimmentladung einer negativen Platinelektrode wird, wenn sie durch ein geerdetes Al-Fenster von Röntgenstrahlen getroffen

wird, um etwa 40 % erleichtert. Ist die Elektrode positiv, so wird die Entladung erschwert. [Diskussion hierüber im Original.] E. MARX (*Ber. d. physik. Ges.* 6, (1908) 627; *Physikal. Z.* 9, (1908) 731; *Ann. Phys.* [4] 28, (1908) 153; *C.-B.* 1909 I, 250). — Zusammenhang von Zerstäubung und Druckveränderungen während der Entladung: KOHLSCHÜTTER u. GOLDSCHMIDT (*a. a. O.*, 229). Ueber die kathodische Zerstäubung von Pt in verd. Gasen (H und Ar) und seine Stellung in der Reihenfolge der Metalle nach ihrer Verstäubbarkeit s. a. HÄHNEL (*Dissert., Berlin* 1909, 24). — Zur Verstäubung von Pt als Elektroden vgl. a. H. KAYSER (*Math. naturw. Mitt.* 1896, 221; *C.-B.* 1896 II, 335). — Bei der kathodischen Zerstäubung von Pt im Glimmstrom wird das Glas, das die Zuleitung zur Kathode umhüllt, oder das Glimmerblättchen auf der Rückseite der Elektrode zersetzend angegriffen. [Näheres im Original.] KOHLSCHÜTTER u. GOLDSCHMIDT (*a. a. O.*, 227); GOLDSCHMIDT. — Stellt man einen weißglühenden Platindraht in Luft oder in der Crookes'schen Leere einer blanken Platinplatte gegenüber, so bedeckt sich diese sehr schnell mit einem die Nobili'schen Farben zeigenden Anfluge und wird gleichzeitig positiv elektrisch. In H bleibt der Anflug aus. J. ELSTER u. H. GEITEL (*Wied. Ann.* 31, (1887) 126). — Beim mehrstündigen Erhitzen zweier einander gegenüberstehender Elektroden aus Pt und Cu wird die erstere mit einem reichlichen schwarzen Nd. bedeckt (vgl. BLONDLOT (*Compt. rend.* 102, (1886) 210)). Der Betrag der Abscheidung ist von Erhitzungsdauer, Temp. und vom Abstand der Elektroden abhängig. G. REBOUL u. E. GRÉGOIRE DE BOLLEMONT (*Compt. rend.* 152, 758; *C.-B.* 1911 I, 1577). — Räumliche Verteilung der durch Zerstäubung einer Pt-Kathode erhaltenen Metallschicht: J. MOOSER (*Wied. Ann.* 42, (1891) 639). — Theoretisches bei FR. WÄCHTER (*Wied. Ann.* 17, (1882) 909); W. HITTORF (*Wied. Ann.* 21, (1884) 126). — S. a. J. DE KOWALSKI u. E. BANASINSKY (*Arch. phys. nat.* [4] 32, (1911) 468; *C.-B.* 1912 I, 545).

d) *Thermoelektrische Eigenschaften.* — [Mit teilweiser Benutzung von WIEDEMANN (*Die Lehre von der Elektrizität*), s. S. 97].

α) *Thermoelektromotorische Kraft.* α[1]) *Trocken.* 1. *Platin gegen Platin.* — Von w. zum k. Pt fließt bei Berührung ein Strom. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 23, (1823) 140) [Angaben für Temp.-Differenzen von 8° und 100° bzw. 250° für harte und weiche Drähte]; F. C. HENRICI (*Pogg.* 80, (1850) 169). Thermo-EMK. bei Berührung verschieden w. Platindrähte von verschiedenartiger Struktur in Nadelablenkungen des Galvanometers (Richtung des Stroms durch die Berührungsstelle von w. zu k.) zwischen 8° und 100°: beide Drähte hart 24, weich 22, der harte w. 13, der weiche w. 36; zwischen 8° und 250°: beide Drähte hart 84, weich 80, der harte w. 90, der weiche w. 90. MAGNUS (*Pogg.* 83, (1851) 469). Der erste Galvanometerausschlag zwischen verschieden w. Platindrähten bei Berührung ist den Temp.-Differenzen nahezu proportional. DUCHAM (*Proc. Edinb. Soc.* 7, (1871) 788). — Durch einen an einer Stelle zu einem Knoten geschürzten oder zu einer kleinen Spirale gewundenen und neben dieser Stelle erhitzten Platindraht fließt ein elektrischer Strom. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 31, (1829) 357). Zwischen gedehntem und ungedehntem Pt-Draht geht beim Erwärmen der Kontaktstelle ein Strom durch die erwärmte Stelle zum ungedehnten Draht, LE ROUX (*Ann. Chim. Phys.* [4] 10, (1867) 226), COHN (*Wied. Ann.* 6, (1879) 385); aber nur, wenn der Draht eine permanente Dehnung erhalten hat, bei temporärer Dehnung umgekehrt. W. THOMSON (*Phil. Trans.* 146, (1856) III, 698). Allseitig hydrostatisch komprimiertes Pt zeigt eine Thermo-EMK. gegen nicht komprimiertes. Sie beträgt bei einer Temp.-Differenz der Lötstellen von 1° (bei 58°) und einem Druck von 1 kg/qcm 18.6×10^{-12} Volt. E. WAGNER (*Ann. Phys.* [4] 27, (1908) 980). — Flüssiges Pt gibt in der Knallgasflamme einen größeren Thermostrom als eben schmelzendes. V. B. LEWES (*J. Chem. Soc.* 69, 226; *C.-B.* 1896 I, 945). — In elektrolytisch zur Hälfte mit H beladenem Platindraht geht beim Erwärmen der Mitte ein Strom vom wasserstofffreien Teile durch die Mitte. KNOTT (*Proc. Edinb. Soc.* 33, (1887) 171; *Wied. Ann. Beibl.* 12, (1888) 114); MONCKMAN (*Proc. Roy. Soc.* 44, 220; *Wied. Ann. Beibl.* 12, (1888) 806). Bei Berührung einer glühenden mit CuO bekleideten Platinspirale mit einem k. Platindraht fließt ein Thermostrom vom k. zum h. Platin. FLEEMING JENKIN (*Rep. Brit. Assoc.* 1862 II, 173). Pt, das an beiden Enden um einen Pyrolusitstab gewickelt ist, gibt bei starkem Erhitzen des einen Endes in der Gasflamme eine Thermo-EMK. von etwa 0.102; ähnlich gegen Kupferkies 0.1 Daniell. BUNSEN (*Pogg.* 123, (1864) 505). — Ueber die Thermo-EMK. in einem monometallischen aus Pt bestehenden Stromkreis s. a. GAUGAIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 65, (1862) 76); ROSING (*J. russ. phys. Ges.* 30, (1898) 151).

2. *Gegen andre feste Stoffe.* — [Hier folgen nur die Angaben über solche Stoffe, die in der Anordnung des Handbuchs vorhergehen; Daten über Thermo-EMKK. von Platinlegierungen oder anderen Platinmetallen s. bei diesen.] — Stellung in der thermoelektrischen Reihe: Pd | Pt | Rh, SEEBECK (*Abh. Berl. Akad.* **1822/23**, 265; *Pogg.* **6**, (1826) 148); CUMMING (*Trans. Cambridge Phil. Soc.* **2**, (1823) 47; *Ann. Phil.* **1823**, 177; *Schw.* **40**, (1824) 317); Pb | Pt | Sb. HANKEL (*Pogg.* **62**, (1844) 197). Vom w. Pt fließt zum k. Metall ein Strom bei Berührung mit Sb, As, Pt, Cu, Ag, Pb, Sn, Zn, Fe, Hg, Ni, Au; zum w. Pt bei Berührung mit k. Wismut. EMMET (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **25**, (1834) 271; **26**, (1834) 311). S. a. P. O. C. VORSSELMANN DE HEER (*Pogg.* **47**, (1839) 603; **49**, (1840) 117); ROLLMANN (*Pogg* **83**, (1851) 77; **84**, (1851) 275; **89**, (1853) 90); GAUGAIN (*Compt. rend.* **36**, (1853) 645; *Ann. Chim. Phys.* [3] **65**, (1862) 91); A. ABT (*Centr.-Ztg. Opt. Mech.* **8**, (1887) 183). — Die thermoelektrische Zahl (die von chemisch reinem Ag zu 0, die einer bestimmten käuflichen Kupfersorte zu 1 angenommen) ist für Draht 0.723. A. MATTHIESSEN (*Pogg.* **103**, (1858) 414). — Bei reinem wird die thermoelektrische Stellung durch Anlassen nicht geändert. H. LE CHATELIER (*J. Phys.* [2] **6**, 23; *Wied. Ann. Beibl.* **11**, (1887) 352). Ueber Aenderung der thermoelektrischen Stellung des Pt mit den Temp.-Differenzen der Lötstellen s. HANKEL (*a. a. O.*, 491).

Der thermoelektrische Strom geht zwischen *Selen* und Pt vom k. zum h. Se. Beim Reiben von Pt mit Se geht ein Strom vom geriebenen zum nicht geriebenen Selen. BLONDLOT (*Compt. rend.* **91**, (1880) 882; *Wied. Ann. Beibl.* **5**, (1881) 199). Thermo-EMK. gegen *Kohle* 566 + 3.94 t, Neutralpunkt etwa —145°. Der Wert ändert sich je nach der Struktur. BUCHANAN (*Phil. Mag.* [5] **20**, (1885) 117; *Wied. Ann. Beibl.* **9**, (1885) 593). EMK. gegen *Kalium* bei den Temp.-Differenzen t° (die eine Verbindungsstelle konstant bei derselben Temp., nahe 0°, gehalten) in Mikrovolt [weitere Zahlen im Original]:

t°	89.50	85.28	80.72	75.47	70.86	65.44	60.98	54.93	50.84
EMK.	840	800	760	710	670	620	580	520	480

t°	45.48	40.24	35.14	28.64	21.22	17.70	13.56	10.18	6.82
EMK.	430	380	330	270	200	170	130	100	70;

gegen *Natrium*:

t°	84.24	79.29	73.60	68.14	63.46	58.29
EMK.	170	160	150	140	130	120

t°	52.79	47.58	41.51	37.32	32.16	12.64
EMK.	110	100	90	80	70	30

[Kurven im Original.] H. C. BARKER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **24**, (1907) 165). Thermo-EMK. Pt | K s. a. bei NACCARI u. BELLATI (*N. Cimento* [2] **16**, (1876) 5, 120). Thermo-EMK. beim Schmp. der Kombination *Wismut* | Pt (bezogen auf die von Cu | Neusilber = 1) 2.720. A. VON FITZ-GERALD-MINARELLI (*Ber. Wien. Akad.* [II] **71**, (1875) 694). Thermo-EMK. Bi | Pt auch bei JOULE (*Phil. Trans.* **149**, (1859) 91). Thermoelemente aus *Tellur* und Pt sind 28 mal so empfindlich wie aus Pt und Konstantan. Der Widerstand beträgt zwischen 5 und 50 Ohm. L. W. AUSTIN (*Physikal. Z.* **12**, (1911) 1226; *C.-B.* **1912** I, 466). Thermo-EMK. gegen *Zinn* zwischen 0° und 100°: DRAPER (*Phil. Mag.* [3] **16**, (1840) 451). Thermo-EMK. gegen *Blei* 176 + 2.07 t. Neutralpunkt etwa —85°. Der Wert ändert sich je nach der Struktur. BUCHANAN. Thermo-EMK. gegen Pb in C. G. S.-Einheiten bei den Tempp. 0° und t° [zwischenliegende Tempp. im Original] nach J. DEWAR u. J. A. FLEMING (*Phil. Mag.* [5] **40**, (1895) 106):

EMK.	—29630	—14670	—6830	—2080	+2800	+4980	+3520
t°	+99.9	+61.1	+33.2	+11.6	—21.9	—56.7	—90.2

EMK.	+1010	—4150	—12040	—19220	—26590	—30930
t°	—109.3	—135.1	—161.1	—181.0	—196.3	—205.6

Die Thermo-EMK. von Pt gegen Pb folgt für die Tempp. der Lötstellen t_1 und t_2 der Formel $E = (t_1 - t_2)\ \{0.085 + 0.0046\ (t_1 + t_2)\}$. AVENARIUS (*Pogg.* **119**, (1863) 406). Thermo-EMK. Pb/Pt zwischen 0° und 400° bei TAIT (*Trans. Edinb. Soc.* **27**, (1872/73) 125;

Pogg. **152**, (1874) 427, 443). EMK. von reinem geschm. Pt gegen geschmiedetes *Eisen* von 0° bis 700°: $-16.6\,t + 0.0096\,t^2$, von 700° bis 1000°: $-2.5\,t - 0.0105\,t^2$. H. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **102**, 819; *Wied. Ann. Beibl.* **10**, (1886) 416). Thermo-EMK. Fe/Pt zwischen 20° und 300° bei REGNAULT (*Mém. Acad. Sci.* **21**, (1847) 240); zwischen 20° und 450° bei GAUGAIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **65**, (1862) 5); von Pt gegen Fe und verschiedene Stahlsorten zwischen 20° und 1200° bei BELLOC (*Compt. rend.* **131**, (1900) 336; *Thèse, Paris* **1903**); gegen eine Legierung von Fe und Ni bei hohen Temperaturen bei BELLOC (*Compt. rend.* **134**, (1902) 105). Veränderlichkeit der Thermo-EMK. von Pt gegen eine Legierung von C, Fe und Ni zwischen 0° und 1200°: BOUDOUARD (*Rev. Mét.* **1**, (1904) 80). Die Thermo-EMK. von reinem Elektrolyteisen gegen Pt zeigt einen kritischen Punkt bei 1020°. W. BRONIEWSKI (*Compt. rend.* **156**, 699; *C.-B.* **1913** I, 1859). Ein Thermoelement Fe-Pt wurde zur Messung hoher Tempp. vorgeschlagen von POUILLET (*Compt. rend.* **3**, (1836) 786). Die Thermo-EMK. von Pt gegen Fe ist in der Leere genau dieselbe wie an der Luft. C. A. YOUNG (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **20**, (1880) 358; *Phil. Mag.* [5] **10**, (1880) 450). Bei Berührung von k. oxydiertem Fe-Draht mit w. Platindraht geht ein positiver Thermostrom vom Fe durch die Berührungsstelle zum Pt, umgekehrt bei Verwendung von blankem Fe-Draht. FRANZ (*Pogg.* **85**, (1852) 388). Thermoelektrizität zwischen 0° und 20° (Zn gegen Cu = 1) zwischen Pt und *Kupfer* 8.55, Fe 36.07. [Berechnung der Werte für Sn, Ag, Zn, Au nach Original möglich.] A. C. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* **41**, (1829) 353; *Pogg.* **17**, (1829) 545). Gegen Cu zwischen 0° und 36° bis 40° im Mittel 2.29 Millivolt, A. E. CASWELL (*Phys. Rev.* **33**, (1911) 400); bei 60° + 7.9 Millivolt. E. WAGNER (*Ann. Phys.* [4] **27**, (1908) 994). Die Intensität des zwischen Pt und den folgenden Metallen zwischen 0° und 50°, 100° oder 280° erzeugten Thermostroms verhält sich bei Cu wie 11 zu 26 zu 122, bei Fe wie 28 zu 56 zu 248. DRAPER (*Phil. Mag.* [3] **16**, (1840) 451). Veränderlichkeit des Thermostroms gegen Fe mit der Temp. der Lötstellen auch bei REGNAULT (*Mém. Acad. Sc.* **21**, (1847) 240). Thermo-EMK. zwischen 0° und 100° gegen Fe -0.0_216842, Cu -0.0_35917 Volt, CHASSAGNY u. ABRAHAM (*Compt. rend.* **111**, (1890) 602); gegen Cu (Bi gegen Cu = 0.004826 der Kombination Cu | $CuSO_4$ | $ZnSO_4$ | Zinkamalgam) 0.000090, für eine andre Probe 0.000378. E. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [4] **8**, (1866) 415). Die Thermo-EMK. eines Elements Pt/Cu steigt etwas schneller als die Differenz der Tempp. der Lötstellen. [Zahlen im Original.] GAUGAIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **65**, (1862) 5). Der Wechsel der Thermo-EMK. von reinem Pt gegen Cu bei verschiedenen Tempp. der Lötstellen t_1 und t_2 ist in Mikrovolt ε nach K. NOLL (*Wied. Ann.* **53**, (1894) 900) [Zahlen für unreine Platinsorten (bei 0° und 100° 648.51 bzw. 131.7 und entsprechend niedriger bei den andern untersuchten Tempp.) im Original]:

t_1	0	18.5	18.4	0	56.43	96.05	0	99.61	99.74	0	99.29
t_2	100	99.56	99.52	57.0	99.58	137.5	137.7	182.1	197.78	216.75	216.95
ε	731.55	616.47	616.24	380.1	355.2	357.00	1081.8	828.26	1004.0	1954.6	1231.4

Ueber die Thermo-EMK. von Pt gegen Cu s. ferner E. EDLUND (*Pogg.* **143**, (1871) 555); JAEGER u. DIESSELHORST (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* **3**, (1900) 269; *Ann. Phys. Beibl.* **25**, (1901) 20) [zwischen 18° und 100°]; gegen eine Legierung von Cu und Nickel: KLEMENCIC u. CZERMAC (*Wied. Ann.* **50**, (1893) 175); HIEL (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 91). Thermo-EMK. *Cuprooxyd* | Pt für 0° bis 100°: 480 Millivolt | Grad. K. BÄDEKER (*Ann. Phys.* [4] **22**, (1907) 766). Gegen *Konstantan* bei den Tempp. t° (gegen 10°) in Volt × 10^3 nach O. BERG (*Ann. Phys.* [4] **32**, (1910) 516):

t°	−69.8	−11.8	0	+58.3	+80.9	+102.4
EMK.	2.416	0.668	0.300	1.591	(2.406)	3.145

Der eingeklammerte Wert ist wahrscheinlich infolge eines Irrtums falsch. BERG. Thermo-EMK. Pt | *Platinoid* (Legierung von Cu, Ni, W, Zn) zwischen 0° und 250°: BOTTOMLEY u. TANAKADATÉ (*Phil. Mag.* [5] **28**, (1889) 163). Thermo-EMK. von Pt gegen *Silber* zwischen 4° und 48° (Ag gegen Cu = 1) 0.72, MATTHIESSEN (*Pogg.* **103**, (1858) 412); zwischen 0° und 100°: DRAPER (*Phil. Mag.* [3] **16**, (1840) 451). Theoretisches: W. BRONIEWSKI (*Rev. Mét.* 7, (1910) 348). Gegen *Gold:* In der Formel für die Thermo-EMK. $e = -a + bt + ct^2$, gültig zwischen den Grenz-Tempp. t_1 und t_2, sind a, 100 b, 10000 c bei verschiedenen Kombinationen (α = mittlerer Temp.-Koeffizient des Widerstands zwischen 0° und 100°) [Vergleich der nach der Formel ber. und der gef. Zahlen im Original] nach L. HOLBORN u. A. DAY (*Ber. Berl. Akad.* **1899**, 694):

	Au_0-Pt	Au_1-Pt	Au_2-Pt	Ag-Pt
a	644	398	388	0
$10^2 \times b$	684.9	876.9	892.0	589.1
$10^4 \times c$	96.8	84.4	83.4	132.0
t_1°	300	300	300	0
t_2°	950	1050	1050	950
α	0.00214	0.00389	0.00397	0.00405

Bei tiefen Tempp. ist die Thermo-EMK. in Mikrovolt von Au bzw. Ag (ε_1 bzw. ε_2) gegen Pt nach HOLBORN u. DAY (*a. a. O.*, 695):

t^0	+950	+450	— 80	—185
ε_1	{ 15532	5270	—307	—130
	{ 15612	5314	—315	—166
ε_2	17484	5320	—302	—160

Thermo-EMK. gegen *Quecksilber* bei den Temp.-Differenzen t^0 (die eine Verbindungsstelle konstant bei derselben Temp., nahe 0° gehalten) in Mikrovolt [Kurven im Original] nach BARKER:

t^0	84.42	58.56	39.31	21.69	10.64
EMK.	50	40	30	20	10

Ein 70 cm langes Thermoelement aus 0.4 mm starkem Pt-Draht und einer 2 mm dicken Hg-Säule zeigt für 150° eine EMK. von rund 10^{-6} Volt auf 1°. Unter einem Druck bis 1400 kg/qcm² (im Oelbade durch eine Kompressionspumpe) findet eine Abnahme von 2.18 × 10^{-6} Volt für 1° und kg/qcm statt. H. HÖRIG (*Ann. Phys.* [4] 28, 371; *C.-B.* **1909** I, 1075). Die Thermo-EMK. von chemisch reinem Pt gegen Hg ist für hart gezogenes Pt +4.59, für ausgeglühtes —5.97. Bei zwei verschiedenen Proben von nicht reinem Pt unbekannter Herkunft waren die entsprechenden Thermo-EMKK. +81.02 und +77.07 bzw. +591.94 und 593.88. K. NOLL (*Wied. Ann.* **53**, (1894) 895). Ueber die Thermo-EMK. von Pt gegen Hg s. ferner MATTEUCCI (*Pogg.* **47**, (1839) 600); P. O. C. VORSSELMANN DE HEER (*Pogg.* **47**, (1839) 603; **49**, (1840) 115). Thermokraft *Tantal* | Pt zwischen 0° und 400° in Mikrovolt bei 3 verschiedenen Ta-Drähten: $\frac{dE}{dt} = 0.26 + 0.0048\,t$ bzw. $1.28 + 0.0068\,t$ bzw. $2.20 + 0.0246\,t$ (wobei die EMK. mit zunehmender Reinheit des Ta wächst). H. PÉCHEUX (*Compt. rend.* **153**, (1911) 1140; *C.-B.* **1912** I, 403). In der Formel für die Veränderlichkeit der EMK. von Pt gegen Metalle und Legierungen mit den Tempp. der Lötstellen (t_1 und t_2): $E = (t_1 - t_2)\{b + c\,(t_1 + t_2)\}$ ist $10^3 b$ bzw. $10^6 \frac{c}{b}$ bei Sn 349, 579; Pb 376, 479; Zn 608, 594; Cd 867, 519; Sn_6Zn 392, 498; SnZn 496, 528; Sn_3Pb 389, 447; Pb_3Sn 358, 575; Pb_4Sn 410, 444; Pb_5Sn 383, 496; Pb_2Zn 464, 585; $PbZn_2$ 492, 528; $PbZn_4$ 573, 546; Mg 350, 468; ferner ist b für Bi | Pt 6.257, für Pt | Sb 3.241, c für Pt | Sb 0.00745. TIDBLOM (*Lunds Årsskr.* [2] **10**, (1873)). Thermo-EMK. von Pt gegen Zn, Sn, Pb, Fe, Cu, Ag, Au, (Ag, Au) zwischen 0° und 100°: A. C. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [2] **31**, (1826) 371). Relative Werte der Thermo-EMK. von Pt gegen Cu, Fe, Neusilber und Messing: A. ABT (*Centr.-Ztg. Opt. Mech.* 8, (1887) 183). Empfindlichkeit der Thermoelemente Au | Pt, Fe | Pt, Pt | Co, Pt | Ni, Manganin | Pt, Pt | Kruppin: O. KNOPP (*Physikal. Z.* **10**, (1909) 439). Ueber die Grenze der Empfindlichkeit s. a. K. E. F. SCHMIDT (*Physikal. Z.* **10**, (1909) 438).

Umkehrung der Paare Ag | Pt, Al | Pt, Au | Pt, Cu | Pt, Pb | Pt, Pt | Zn, Pt | (Cu,Zn) zwischen 250° und —136°: DE METZ (*Compt. rend.* **139**, (1904) 447). Tempp. des Neutralpunktes [Tempp., bei denen kein Strom fließt; Näheres im Original] für Pt gegen Cd —12.2°, Ag —1.5°, Cu +64°, Messing +99°, Pb +121°, Sn +130°; Pt II gegen Pb +36°, Messing +38°, Sn +44°; Pt III gegen Messing —14°, Au —3.06°. W. THOMSON (*Phil. Trans.* **146**, (1856) III, 698). Der Neutralpunkt liegt für Fe | Pt bei 519°. TAIT (*Proc. Edinb. Soc.* 8, (1872/73) 32; *Pogg.* **152**, (1874) 427). Ueber die Lage des neutralen Punktes gegen Pb (auch für Legierungen von Pt mit Ni, Ag und Ir) vgl. a. KNOTT u. MAC GREGOR (*Trans. Edinb. Soc.* 28, (1878) 321). Vgl. a. TAIT (*Nat.* **1873**, *23. Mai*; *Pogg.* **152**, (1874) 427; *Proc. Edinb. Soc.* 7, (1872) 773) und CHASSAGNY u. ABRAHAM (*Compt. rend.* **111**, (1890) 602, 732; **112**, (1891) 1198; *Wied. Ann. Beibl.* **15**, (1891) 117, 586; *Ann. Chim. Phys.* [6] 27, (1892) 355; *Wied. Ann. Beibl.* **17**, (1893) 143).

α^2) *In Elektrolyten.* — Gegen k. Pt ist h. in k. W. befindliches Pt positiv, NOBILI (*Schw.* **53**, (1828) 273); WALKER (*Pogg.* 5, (1825) 327); ebenso in H_2SO_4 (1 : 2) und NaCl-Lsg. ($^1/_{100}$); auch in NaCl-Lsg. ($^1/_{10}$), doch hier bei stärkerer Erhitzung negativ; überhaupt negativ in NaOH. WALKER. Ein h. Platindraht gegen einen zugleich eingesenkten k. ist positiv in H_2SO_4, HNO_3, $SnCl_4$, $CuCl_2$, $FeCl_3$, $Hg(NO_3)_2$, $Fe_2(SO_4)_3$, NH_4Cl, KJ; negativ in HCl, $(COOH)_2$, CH_3COOH, KOH, K_2CO_3, Na_2CO_3, K_2SO_4, $CuSO_4$, $AgNO_3$, $KClO_3$, H_2O, sehr verd. H_2SO_4 und in sehr verd. Lsgg. von HNO_3, $MnCl_2$, $BaCl_2$, $HgCl_2$, $FeCl_2$, $FeSO_4$, $K_4Fe(CN)_6$. HENRICI (*Pogg.* 79, (1850) 171, 473). Durch Erwärmung von 0° bis 100° wird die EMK. von Pt gegen HNO_3 mindestens um 0.05 vermehrt. A. VOLLER (*Pogg.* **149**, (1873) 398). Von zwei Platindrähten, die in den Schenkeln eines U-Rohrs in dieselbe verschieden w. Lsg. tauchen, ist der h. Draht positiv in starker KOH, negativ in starker HNO_3 (in verd. tritt keine EMK. auf), HCl und K_2S-Lösung. FARADAY (*Exp. Res. Ser.* **17**, (1840) § 1932). In Pt in verd. H_2SO_4 geht der positive Strom an der erwärmten Grenze

von der Fl. zum Metall, ebenso in K_2SO_4. H. Wild (*Pogg.* **103**. (1858) 376). Zwei Platindrähte in HNO_3, HCl, H_2SO_4, NH_3, Na_2SO_4-, NaCl-, $BaCl_2$-, KNO_3-Lsgg. geben nach Erhitzung des einen Galvanometerausschläge. [Näheres im Original.] Becquerel (*Compt. rend.* **70**, 1313; *C.-B.* **1870**, 524). Gegen k. Pt verhält sich h. beim Einsenken in selbst sehr verd. alkal. Lsgg. positiv, in saure Lsgg. negativ. Einige Ausnahmen bei Königswasser, verd. HCN und saurem Natriumtartrat. Bei längerem Erwärmen steigt die Stromstärke in K_2CO_3 und KOH; in $NiBr_2$-Lsg. bis etwa 60° nahezu proportional der Temp.-Erhöhung (wobei das h. Pt negativ ist). Danach nimmt sie wieder ziemlich regelmäßig ab. [Weitere Angaben in den Originalen (*Phil. Mag.* [4] **13**, (1857) 1; **43**, (1872) 54; *Proc. Roy. Soc.* **19**, (1871) 324; 27, 513; *Wied. Ann. Beibl.* 2, (1878) 617; *Proc. Roy. Soc.* **31**, (1881) 244).] G. Gore bei Wiedemann (*Die Lehre v. d. Elektrizität*, 2. Aufl., *Braunschweig* **1894**, II, 306). Thermo-EMK. zwischen Pt und $PtCl_4$: E. Bouty (*Compt. rend.* **90**. 917; *J. Phys.* **9**, 229; *Wied. Ann. Beibl.* **4**, (1880) 679). Thermoketten Pt | $^1/_1$ n. KCl | Pt und andere: B. Kaniewski (*J. russ phys. Ges.* **41**, 115; *C.-B.* **1909**, I, 1958). Das Skinner-Case'sche elektrolytische Thermoelement Sn | $CrCl_3$ | Pt: R. Kremann (*Nernst-Festschr.* 234; *C.-B.* **1912** II, 796); Kremann u. F. Noss (*Monatsh.* **34**, 7; *C.-B.* **1913**, I, 1168). — Thermoströme zwischen h. und k. in geschm. Salze tauchendem bzw. sie berührendem Pt (auch Pt gegen Pd, Cu, Fe, Au, Ag) und zwischen mit Glas überzogenem Pt gegen erhitztes Pt bei Andrews (*Phil. Mag.* [3] **10**, (1837) 433; *Pogg.* **41**, (1837) 164; *Proc. Roy. Soc.* **38**, (1885) 216; *Wied. Ann. Beibl.* **9**, (1885) 684); Böttger (*Pogg.* **50**, (1840) 58); Hankel (*Pogg.* **103**, (1858) 612; *Abh. Sächs. Ges.* **6**, (1852) 225).

β) Sonstiges. — Theoretisches über Thermo- und Kontaktelektrizität: N. A. Hesehus (*J. russ. phys. Ges.* **39**, 1; *C.-B.* **1907** II, 1375). — Thermische Wrkgg. des Stroms in Pt: Riess (*Pogg.* **65**, (1845) 481); Children (*Gilb.* **52**, (1816) 353); Davy (*Gilb.* **71**, (1822) 259); E. Becquerel (*Archives de l'Él.* **3**, (1843) 181; *Ann. Chim. Phys.* [3] **9**, (1843) 21); Lenz (*Pogg.* **61**, (1844) 18); Botto (*Archives de l'Él.* **5**, (1845); Perry (*Rep. Brit. Assoc.* **1884**; *Wied. Ann. Beibl.* **14**, (1890) 56); J. Müller (*Fortschr. Physik* **1849**, 384; *Lehrb.*, 7. Aufl., **1868**, 299; *Ber. naturf. Ges. Freiburg i. B.* **6**, (1873) 97); Zöllner (*Basler Verhh.* [3] **2**, (1859) 311); Preece (*Proc. Roy. Soc.* **36**, (1884) 464; *Wied. Ann. Beibl.* **9**, (1885) 52); De la Rive (*Traité d'Électr.* **1856**, II, 186); Grove (*Phil. Mag.* [3] **27**, (1845) 445; **35**. (1849) 114; *Pogg.* **71**, (1847) 194; **73**, (1848) 366); Viard (*Ann. Chim. Phys.* [3] **43**, (1855) 304). — Durch Stromdurchgang in Platindraht verursachtes Tönen: Preece (*Proc. Roy. Soc.* **30**, (1880) 408; *Wied. Ann. Beibl.* **4**, (1880) 678; *Dingl.* **253**, (1884) 200; *Wied. Ann. Beibl.* **8**, (1884) 720); Ferguson (*Proc. Edinb. Soc.* **10**, (1879/80) 700; *Wied. Ann. Beibl.* **5**, (1881) 217); Argyropulos (*Wied. Ann.* **41**, (1890) 503). — Mechanische Wrkgg. des elektrischen Stroms: Von Quintus Icilius (*Pogg.* **101**, (1857) 86); Nahrwoldt (*Wied. Ann.* **31**, (1887) 467); Berliner (*Wied. Ann.* **33**, (1888) 289); Edlund (*Pogg.* **129**, (1866) 15; **131**, (1867) 337); H. Streintz (*Ber. Wien. Akad.* [II] **67**, (1873) 323; *Pogg.* **150**, (1873) 368); F. Exner (*Pogg. Ergänz.* 7. (1876) 59; *Ber. Wien. Akad.* [II] **75**, (1877) 373; *Wied. Ann.* 2, (1877) 100); Grove (*Pogg.* **63**, (1844) 430). Näheres über die hier verzeichneten Unterss. sowie fernere Literatur bei Wiedemann (*a. a. O.*, II, 226). Thermoelektrischer Effekt von Longitudinaltension in Platin: K. Tsuruta (*J. Imp. Univ. Japan* **9**, (1895/96) 53). Einfluß von Striktion auf die thermoelektrischen Eigenschaften des Platins: G. Meyer (*Wied. Ann.* **59**, (1896) 134). — Verschiedenheiten verschiedener Sorten von Pt in thermoelektrischer Hinsicht: J. L. Hoorweg (*Wied. Ann.* **9**, (1880) 562). — Bezeichnet J die Stromstärke, d die Dicke des Drahts in mm, so hängt die Wärmewirkung des elektrischen Stroms ab von der Formel $J = ad^{3/2}$, wo a = 40.4 ist. W. H. Preece (*Proc. Roy. Soc.* **43**, 280; **44**, 109; *J. B.* **1888**, 371). Ueber Wärmewirkung beim Stromdurchgang durch Platindraht s. a. R. T. Glazebrook, W. R. Bousfield u. F. E. Smith (*Proc. Roy. Soc.* [A] **85**, (1911) 541; *C.-B.* **1912** I, 5). — Die latente Verdampfungswärme eines Elektrons beim absoluten Nullpunkt beträgt 5.34 Volt oder 8.32×10^{-12} Erg. O. W. Richardson u. K. T. Compton (*Phil. Mag.* [6] 24, (1912) 138).

Der *Thomsoneffekt* ist negativ und ändert sich nur wenig mit der Temp. Die gef. Werte ordnen sich sämtlich dem Kurvenzug gut ein und liegen [ausführliche Zahlenangaben im Original] für $\sigma \times 10^6$ zwischen 8.79 und 9.69. O. Berg (*Ann. Phys.* [4] **32**, (1910) 517). Beim Stromdurchgang fließt die Wärme von den wärmeren zu den kälteren Stellen in der Richtung des negativen Stroms. W. Thomson (*Phil. Trans.* **146**, (1856) III, 661). Vgl. hierzu a. die relative thermoelektrische Wrkg. des Stromdurchgangs durch Pt bei Le Roux (*Ann.*

Chim. Phys. [4] 10, (1867) 258). Beim Uebergang von einer 44.5° w. Stelle zu einer 45.5° w. erzeugt ein Strom von 1 Amp. in Pt außer der nach dem Joule'schen Gesetz entstehenden Wärme noch eine Wärmemenge von 0.0_5125 Kal. H. HAGA (*Ann. éc. polyt. Delft* 3, (1887) 43; *Wied. Ann. Beibl.* 11, (1887) 593). Zur Beobachtung des Thomsoneffekts eignet sich sehr gut ein Platindraht, den man durch den elektrischen Strom zum Glühen bringt. J. WEISS (*Z. phys.-chem. Unterr.* 24, 344; *C.-B.* 1912 I, 876).

Peltiereffekt: +0.85 (ber. nach der Thomson'schen Gleichung: 0.66). A. E. CASWELL (*Phys. Rev.* 33, (1911) 401). Nach EDLUND (*Pogg.* 143, (1871) 404, 534; vgl. a. *Pogg.* 140, (1870) 435): 1.02 (1.23); nach JAHN (*Wied. Ann.* 34, (1888) 755): 0.37 (0.38). [Die von JAHN und von EDLUND gegebenen Daten nach CASWELL. — Ueber den Peltiereffekt zwischen Pt und verd. H_2SO_4, HNO_3 und Lsgg. von NaCl, K_2SO_4, KBr s. GILL (*Wied. Ann.* 40, (1890) 115).

e) *Lichtbogen.* — Nächst Ag und Au liefert (von den untersuchten Metallen) Pt den kürzesten und dunkelsten Lichtbogen. GROVE (*Phil. Mag.* [3] 16, (1840) 480). — Minimalspannung des Lichtbogens zwischen Platin-Elektroden 27.4 Volt. VON LANG bei WINKELMANN (*Handb. Phys.*, 2. Aufl., *Leipzig* 1905, IVa, 518). Als Lichtbogenelektroden zeigen Platinelektroden (von 5 mm Durchmesser) in horizontaler Stellung bei einer Entfernung von 2 mm etwa 35 Volt. Sind beide sorgfältig mit Kupferdraht umwickelt, so sinkt die Potentialdifferenz auf 26. Mit Hg-Kühlung konnten brauchbare Ergebnisse nicht erhalten werden. Es ist $e = 28.0 + 4.1\,l \pm 1.8$ Volt, E. LECCHER (*Wied. Ann.* 33, (1888) 626); für Gleichstrom $= 24.29 + 4.80\,l + \frac{20.33\,l}{i}$ (wo l die Länge des Bogens, i die Stromstärke bedeutet). C. E. GUYE u. L. ZÉBRIKOFF (*Compt. rend.* 145, (1907) 169; *Physikal. Z.* 8, (1907) 704; s. a. *Arch. phys. nat.* [4] 24, (1907) 549; *C.-B.* 1908 I, 915). EMK. des Wechselstrombogens zwischen Platinelektroden (bei 40 cm Hg Druck, einer Elektrodenentfernung von 4 mm, 0.1 Amp. und einer Frequenz von 50) 47.2 Volt. GUYE u. A. BRON (*Arch. phys. nat.* [4] 25, (1901) 453; *Compt. rend.* 146, (1908) 1091). — Spannung des Lichtbogens zwischen Platinelektroden in N bei Atmosphärendruck 30 Volt für 4.5 Amp. und eine Elektrodenentfernung von 1.5 mm (für Luft ber. 36 Volt). L. ARONS (*Verh. Ges. Naturf. München* 1899 II, 61). — Grenzstromstärke bei einer EMK. von 430 Volt, kleiner Selbstinduktion und dem Elektrodenabstand 1.8 mm: 1.5 Ampere. J. STARK (*Ann. Phys.* [4] 12, (1903) 699). — Ist von den Elektroden die negative Pt (oder auch Fe), so ist die Entladung des Lichtbogens eine diskontinuierliche. [Näheres im Original.] LECCHER (*a. a. O.*, 637). — Bei B. eines Lichtbogens in N an Platinelektroden bildet sich ein äußerst feiner Anflug, wohl von Platinnitrid. L. ARONS (*Naturw. Rdsch.* 14, 453; *C.-B.* 1899 II, 643).

f) *Elektromotorisches Verhalten.* — [Mit teilweiser Benutzung von WIEDEMANN (*Die Lehre v. d. Elektrizität*), s. S. 97. Die angegebenen Zahlen beziehen sich, wo nicht anders angegeben, auf Daniell = 100; Daniells sind mit δ bezeichnet.]

f¹) *Platinelektroden allein.* α) *Eine Elektrode.* α¹) *Aeltere Angaben.* — Pt wird in reinem W. schwach negativ, in verd., stark konz. und käuflicher HNO_3, verd. H_2SO_4 und konz. $ZnSO_4$-Lsg. positiv. Die EMK. von W. | Pt liegt zwischen denen von Zn | Pt und W. | Zink. BUFF (*Ann.* 42, (1842) 5, 7; 45, (1844) 137). Gewöhnliches Pt ist gegen H_2SO_4 negativ, mit H beladenes positiv. BUFF (*Ann.* 41, (1842) 140). Ist in Berührung mit W. nach Einw. von H elektrisch negativ, von O und J-Dampf positiv. [Verhalten beim Erhitzen im Original.] BECQUEREL (*Compt. rend.* 70, 1313; *C.-B.* 1870, 523). Wird in dest. W., verd. H_2SO_4 und HNO_3 stark positiv. C. CAPPA (*Atti di Torino* 13; *Wied. Ann. Beibl.* 2, (1878) 706). Spannung von poliertem Pt gegen W. (Zn | Cu = 100) beim ersten Eintauchen —14 (von frisch gefeiltem +10), nach einiger Zeit +16, beim Aufbewahren an der Luft unverändert. HANKEL (*Abh. Sächs. Ges.* 7, (1865) 585; *Pogg.* 126, (1865) 286). Spannung gegen W. (Zn | Cu = 100): —44.7 (ber. aus Zn | Pt = 123). GERLAND (*Pogg.* 133, (1868) 513).

α²) Potentiale. — Reines Pt gibt mit H_2O, H_2SO_4, $CuSO_4$ keine Potentialdifferenz. F. Exner u. J. Tuma (*Ber. Wien. Akad.* [II] **97**, (1888) 927). — „Absolutes" elektrolytisches Potential, bezogen auf die n.-HgCl-Elektrode in KCl und auf n. Ionen-Konzz.: < -1.140 Volt. N. T. M. Wilsmore (*Z. physik. Chem.* **35**, (1900) 291). — EMK. gegen dest. W. 0.285 bis 0.345 Volt, bei 16.5° konz. Alaun-Lsg. $+0.246$, NaCl-Lsg. ($D.^{20.5}$ 1.18) -0.856, bei 15.5° konz. NH_4Cl-Lsg. -0.057, konz. H_2SO_4 1.600 bis 1.300, konz. HNO_3 0.672 Volt. Ayrton u. Perry (*Proc. Roy. Soc.* **27**, (1878) 196; *Phil. Trans.* **171**, (1880) 15; *Wied. Ann. Beibl.* **4**, (1880) 665). Abs. Potential von Pt + Luft gegen H_2SO_4 der Aeq.-Konzz. 2.0, 1.0 und 0.1: -1.341, 1.325 und 1.219 Volt; gegen KOH der Aeq.-Konz. 1.0: -0.492. Bei einer polarisierenden EMK. vom Werte x ist das abs. Potential (ε) einer Platinspitze gegen n. H_2SO_4:

x	1.200	1.220	1.240	1.260	1.280	1.300
ε	0.248	0.245	0.243	0.240	0.237	0.233

W. Ostwald (*Z. physik. Chem.* **35**, (1900) 339). Natürliches Potential in n. H_2SO_4 gegen die Normal-H-Elektrode (= 0) für platiniertes -0.88, für glattes -0.73 Volt. E. Müller (*Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 56). In anhydridhaltiger H_2SO_4 nimmt das Potential von Zn, Cu, Ag gegen Pt bei allmählichem Zusatz von W. ab und erreicht schließlich einen konstanten Wert. F. Bergius (*Z. physik. Chem.* **72**, (1910) 357). Abs. Potential von mit Platinschwarz überzogenem Pt in n. $PtCl_4$-Lsg. — 1.140 Volt. B. Neumann (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 213). Das Potential Pt/H_2SO_4 wird, wenn man NbO_2 auf das Pt bringt, stärker positiv (0.590 gegen 0.825 Volt). F. Ott (*Elektrol. Redukt. der Niobsäure, Dissert., München* [*Techn. Hochschule*] **1911**, 51). Potential der Platinelektrode in Na_2S-Lsgg. der Normalitäten n. nach F. W. Küster u. W. Lommel (*Z. Elekrochem.* **8**, 496; *C.-B.* **1902** II, 618) in Mikrovolt:

n.	1	1.25	1.5	2	3	4	4.84
ε	799	787	766	750	730.5	677.3	600.0

Potential von Pt in mit S gesättigten Na_2S-Lsgg. verschiedener Konz. bei 25° (gemessen gegen die Hg | HgCl, n. KCl-Elektrode bei 25°) (x = Zahl der At. S in Na_2S_x, n. = Normalität des Na_2S_x, p = Spannung in Volt):

x	4.47	4.67	4.84	4.98	5.12	5.22	5.24	5.20	5.04	4.45
n.	4	2	1	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$	$^1/_{64}$	$^1/_{128}$
p	0.6211	0.6087	0.6000	0.5916	0.5836	0.5758	0.5683	0.5603	0.5523	0.5411

Der Temp.-Koeffizient ist sehr klein, 0.00052 bzw. 0.00059. [Einfluß von KOH und NaCl-Zusatz im Original.] Das Hg der Normalelektrode ist stets positiver Pol, das Pt im Sulfid negativer, sodaß sich Hg und S an den Elektroden abscheiden. Potential von Pt in mit H_2SO_4 gesättigter 4n.Na_2S-Lsg. $+0.0611$ Volt, in der $^1/_{32}$n.-Lsg. ± 0.0, in noch verdünnteren Lsgg. negativ. Küster (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 439). EMK. in KCN-Lsgg. der Konzz. $^{n.}/_1$, $^{n.}/_{10}$ und $^{n.}/_{100}$: -0.40, -0.46 und -0.50 Volt. [Kurve im Original.] S. B. Christy (*Elektrochem. Z.* **8**, (1901/02) 105). Potentiale gegen $K_2Cr_2O_7$ -1.063, $H_2Cr_2O_7$ -1.397, $NaHSO_3$ -0.662, $K_4Fe(CN)_6$ -0.593, HNO_3 -1.259, $FeSO_4$ neutral -0.635 Volt. Neumann (*a. a. O.*, 228). Das Potential gebräuchlicher Depolarisatoren (n.-Lsgg.) gegen Pt in $^1/_{100}$ Volt ist nach W. D. Bancroft bei Winkelmann (*Handb. Phys.*, IV^a, 211):

$KMnO_4$	Cl in KCl	MnO_2 in KCl	Br in KBr	$HClO_3$	$H_2Cr_2O_7$	Br in KOH
176	167	163	143	142	140	132
$HClO_4$	HNO_3	$FeCl_3$	Cl in KOH	KNO_3	$K_2Cr_2O_7$	J in KJ
127	126	124	119	114	106	89

— Kontaktpotentialdifferenz von Pt gegen Aethylmalonat (K = 10.7) —0.054 Volt (H_2O (K = 80) —0.031). E. F. BURTON (*Phil. Mag.* [6] **11**, (1906) 446). — Das Potential ist in geschm. NaOH von 330° bis 650° völlig identisch mit denen von Fe, Co, Ni, Au, Ag, Cu, Konstantan und Fe_3O_4. P. BECHTEREFF (*Iswiestja Petersb. Polytechn.* **15**, (1911) 443; *C.-B.* **1912** I, 107). — Daß Platinelektroden in Eisensalz-Lsgg. ein wohl definiertes Potential zeigen, liegt an der katalytischen Wirksamkeit des Pt auf die Rk. zwischen O und H und den Fe-Ionen. C. FREDENHAGEN (*Z. anorg. Chem* **29**, (1902) 407). — Es lassen sich Platinelektroden herstellen, die bei Benutzung als H-Elektroden in 0.1n. HNO_3 eine Abweichung vom Mittelwert um weniger als 0.10 Millivolt zeigen. N. E. LOOMIS u. S. F. ACREE (*Am. Chem. J.* **46**, (1911) 585; *C.-B.* **1912** I, 544). — Das Verschwinden der Potentialdifferenz zwischen Cu und Pt in der Kette Cu | $CuSO_4$ | Pt rührt daher, daß der Potentialsprung am Pt allmählich den gleichen Wert annimmt, wie er am Cu von vornherein vorhanden war; Cu ändert sich also nicht, sondern nur das Pt. Für diesen Ausgleich wesentlich ist das an der Berührungsstelle von Cu und $CuSO_4$ gebildete Cu_2SO_4, dessen Ausbreitung in der ganzen Lsg. die Neigung zur Cu-Abscheidung und damit auch das Potential des Cu an Pt überträgt. CO_2 ist auf die Uebertragung ohne Einfluß. Die Wrkg. der Temp. auf die Erscheinung macht sich in der von der Theorie verlangten Weise geltend. Daß das Cu_2SO_4 die angegebene Rolle spielt, läßt sich dadurch nachweisen, daß man mit Hilfe verschieden an Cu_2SO_4 gesättigten $CuSO_4$-Lsgg. sämtliche Potentiale, vom Verschwinden des O-Potentials ab bis zum Cu-Potential selbst auf das Pt „aufdrücken" kann. Dabei wird Pt erst O-Elektrode, dann sauerstofffrei, eigentliche Platinelektrode, darauf Legierungselektrode mit verschiedenem Gehalt an Cu und endlich reine Cu-Elektrode. F. FISCHER (*Z. physik. Chem.* **52**, (1905) 88). Vgl. hierzu die Prioritätsforderung und die Anmerkungen von R. LUTHER (*Z. physik. Chem.* **52**, (1905) 626) Beim Einstellen von Pt in mit Cu-Ionen gesättigte Lsg. von Cuprisalz werden die optischen Eigenschaften der Grenzschicht nicht geändert, sodaß sich keine Legierung bildet. W. J. MÜLLER u. KOENIGSBERGER (*Ber. d. physik. Ges.* **4**, (1906) 545; *Physikal. Z.* **7**, (1907) 796; *C.-B.* **1907** I, 925).

β) *Elektrolyte zwischen Platinelektroden.* — [Hier folgen Angaben solcher Ketten, in denen Pt nicht als indifferente Elektrode anzusehen ist oder von den betreffenden Forschern angesehen wurde. Vgl. R. ABEGG, FR. AUERBACH, R. LUTHER (*Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit wässrigen Elektrolyten, Halle a. S.* **1911**, 2), auf welche Publikation hinsichtlich der Ketten mit indifferenten Elektroden (H_2, O_2 usw.) hiermit verwiesen sei. Speziell auf Pt bezügliche Angaben über Gaselektroden s. bei γ) und bei Elektrolyse.]

β¹) *Qualitative Angaben.* — Stärkere Ströme als mit der Kette Pt | KOH | HNO_3 | Pt, BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* **23**, (1823) 244), erhält man mit der Kombination Pt | konz. H_2SO_4 oder K_2SO_3 | HNO_3 oder Chromsäure | Pt. Sie bleiben unverändert, wenn man zwischen die beiden Lsgg. H_2SO_4 schaltet, während sie beim Ueberschichten der HNO_3 mit verd. H_2SO_4 und Eintauchen des Pt in diese stark abnehmen. MATTEUCCI (*Compt. rend.* **32**, (1851) 145). Ströme zwischen Platinschwamm und Pt in konz. HNO_3 bei BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* **24**, (1823) 342; *Traité d'Électr.* **1834**, II, 91, 94); QUINCKE (*Pogg.* **107**, (1859) 9). Zwei in KOH und Säure eintauchende und durch ein Reagenzglas getrennte Platindrähte geben eine EMK. HOPKINSON (*Proc. Roy. Soc.* **24**, (1876) 183). — Pt verhält sich in konz. H_2SO_4 und HCl negativ, in konz KOH bzw. NaOH und NaCl positiv gegen Pt in mehr verd. Lsg. WALKER (*Pogg.* **4**, (1825) 321). Pt in verd. HCl gibt gegen Pt in konz. nur einen sehr schwachen Strom, in verd. KOH gegen konz. gar keinen. FARADAY (*Exp. Res. Ser.* **17**, (1840) § 1975 ff). EMK. der Kombinationen Pt | KOH | HNO_3 | Pt und H_2O | KOH | HNO_3 | Pt bei verschiedenen Konzz. bei WORM-MÜLLER (*Unterss. üb. Flüssigkeitsketten, Leipzig* **1869**; *Pogg.* **140**, (1870) 114, 380). In einer Kette Pt | $PtCl_4$ verd. | $PtCl_4$ konz. | Pt geht ein Strom in der Richtung der Schreibweise. BLEEKRODE (*Pogg.* **142**, (1871) 611). — Mit P geriebenes Pt ist gegen reines Pt beim Eintauchen in verd. Säure positiv. SCHÖNBEIN. — Zwischen Platinelektroden geht ein Strom in der Richtung der Schreibweise in folgenden geschm. Kombinationen: PbO | Sb_2O_3 oder H_3PO_4, KCl | $PbCl_2$ oder AgCl oder $HgCl_2$. DULK u. MOSER (*Dove's Repert.* **2**, (1838) 115). — EMKK. in Ketten aus verschiedenen Elektrolyten mit Platinelektroden bei HENRICI (*Pogg.* **47**, (1839) 431); WALKER; DE LA RIVE (*Ann. Chim. Phys.* **39**, (1828) 297; *Pogg.* **15**, (1829) 102); JACOBI (*Pogg.* **69**, (1850) 207). EMK. zwischen Pt-Elektroden (Drähten) in zwei verschiedenen Elektrolyten (88 Kombinationen) auch bei PAGLIANI (*Atti di Torino* **21**, (1886) 518; *Wied. Ann. Beibl.* **10**, (1886) 710). — Die EMK. von Platinelektroden (große platinierte Elektrode und glatte Spitze von wenigen mm Länge) in Alkoholaten in alkoh. Lsgg. nimmt ab mit dem Kleinerwerden des Verhältnisses zwischen den aktiven Oberflächen der beiden Elektroden. Bleibt dieses gleich, so nimmt die EMK. mit dem Abnehmen der

Konz. von Natriummethylat in CH_3OH ebenfalls, doch nur wenig, ab. Die Werte der EMKK. für Natriummethylat bzw. -Aethylat bzw. -Propylat in Methyl-, Aethyl-, Propylalkohol sind ungefähr gleich. Lsgg. von NaOH in Methyl- und Aethylalkohol geben geringere Werte, einen noch kleineren Methylalkohol in H_2SO_4-Lsg.; NaOH-alkal. Lsgg. von Methylalkohol liefern ziemlich konstante Werte. [Ausführliche Zahlenangaben (auch für eine Kombination mit Formaldehyd) und Theoretisches im Original.] A. Bringhenti (*Gazz. chim. ital.* **36**, (1906) I, 200).

β^2) *Zahlenwerte.* — Die EMK. von Pt (Mikrovolt) in verschiedenen Lsgg. der Konz. 0.05 g-Aeq. im 1 war an 4 verschiedenen Elektrodenpaaren (I bis IV) nach Z Stunden Zeit nach dem Ansetzen nach E. Warburg (*Wied. Ann.* **38**, (1899) 342):

Lösung	Z	I	II	III	IV
H_2O	24	47		60	58
	48	66			62
$MgCl_2$	12	18		27	42
	36	36	18	26	50
$MgSO_4$	6	40		78	56
	24	47		98	
KNO_3	6	34		39	18
	24	79		45	29
$KNO_3 + KCl$	48	26		43	52
	72	29		57	73
H_2SO_4	24			20	14
	48			18	15

EMK. von Pt | H_2SO_4 ($^3/_{10}$) | KOH($^1/_{10}$) | Pt: 68 bis 70, Pt | $AgNO_3$ ($^1/_{10}$) | $NaNO_3$ (konz.) | Pt: 8, Pt | $AgC_2H_3O_2$ (konz.) | $NaC_2H_3O_2$ ($^1/_{10}$) | Pt: 21. Raoult (*Ann. Chim. Phys.* [4] 2, (1864) 345). Pt | H_2SO_4 | HNO_3 | Pt: 50.6. Branly (*Ann. Éc. norm.* [2] 3, (1873) 225). Pt | HNO_3 | KOH (1 T. auf 6 T. W.) | Pt: 73.7, Pt | H_2SO_4 (1 T. auf 5 bzw. 8 T. W.) | KOH (1 T. auf 7 bzw. 4 T. W.) | Pt: 53.0 bzw. 47.5. Poggendorff bei Wiedemann (*a. a. O.*, 786). Pt in HNO_3 gegen Pt in KOH, NaCl, Na_2SO_4, H_2SO_4: 31, 55, 17, 37. Joule (*Phil. Mag.* [3] 24, (1844) 113). — EMK. von blankem gegen platiniertes Pt in NaOH und H_2SO_4: F. Plzák (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 385). — In der Kette Pt | verd. H_2SO_4 | verd. $H_2S_2O_8$ | Pt wirkt $H_2S_2O_8$ primär als erregende Substanz im Stromkreise. Pt in $H_2S_2O_8$ gegen Pt in H_2SO_4 gibt beim ersten Eintauchen eine EMK. von etwa 0.3 δ, nach 20 Minuten 0.4 und nach 24 Stdn. 0.05 (ber. aus unpolarisierbaren Ketten mit Hg [s. f^2, $\beta^{2\,1}$)]: 0.61). Richarz (*Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 18; *Wied. Ann. Beibl.* **14**, (1890) 58). — EMK. in $^1/_{12}$ δ. von Platinelektroden in verschieden konz. $PtCl_4$-Lsgg. (die konz. Lsg. hat D. 1.210, die Richtung des Stroms geht von der konz. zur verd. Lsg.): konz. gegen W.: 2.856, gegen Lsgg. der Verdd. $^1/_{1024}$: 1.158, $^1/_{256}$: 0.929, $^1/_{64}$: 0.704, $^1/_{32}$: 0.462, $^1/_8$: 0.231, $^1/_2$: 0.116; Lsg. von Verd. $^1/_8$ gegen Verdd. $^1/_{1024}$: 0.840, $^1/_{256}$: 0.590, $^1/_{64}$: 0.357, $^1/_{16}$: 0.115, $^1/_4$: 0.114, konz. Lsg. 0.350; Lsg. von Verd. $^1/_{512}$ gegen Verdd. $^1/_{256}$: 0.122, $^1/_{64}$: 0.370, $^1/_{16}$: 0.588, $^1/_4$: 0.829, konz. Lsg. 1.050; Lsg. von Verd. $^1/_{4096}$ gegen $^1/_{2048}$: 0.119, Verd. $^1/_{4096}$ gegen $^1/_{1024}$: 0.239. A. von Eccher (*N. Cimento* [3] 5, 5; *Wied. Ann. Beibl.* **3**, (1879) 517). — EMK. von Pt gegen elektrolytisch mit Peroxydhydraten überzogenes: gegen AgO_2 in $AgNO_3$ 80, PbO_2 in $Pb(NO_3)_2$ 70, MnO_2 in $MnSO_4$ 12, Raoult (*Ann. Chim. Phys.* [4] 2, (1864) 371); gegen $Mn(OH)_4$ in W. mit etwas Alkali-Mangandoppelsulfat 0.17 δ, gegen $Pb(OH)_4$ in W. mit etwas Alkalibleitartrat 0.26 δ; bei geringer Dicke der Schicht fällt die EMK. ab, für $Mn(OH)_4$ von 2.3 $\mu\mu$, für $Pb(OH)_4$ von 4.8 $\mu\mu$ ab. Schreber (*Wied. Ann.* **36**, (1889) 662). — Ausführliche Untersuchungen über die EMK. von Pt in Lsgg. gegen Pt und gegen andre Metalle [M | L | L | M, wo M = Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Al, Sn, Pb, Fe, Ni, Pd, Pt ist, L = Lsgg. von Säuren, Basen, Salzen, Gasen, Oxydations- und Reduktionsmittel sind] stammen von M. Berthelot (*Compt. rend.* **134**, (1902) 793, 865, 873, 933, 1009, 1461; **135**, (1902) 6, 129, 485; **136**, (1903) 413, 481, 1109, 1357, 1497, 1601; **137**, (1903) 285, 291, 421, 965; *Ann. Chim. Phys.* [7] 27, (1902) 145; **30**, (1903) 433).

β^3) *Mechanische Einflüsse.* — Polierte oder gehämmerte Stäbe sind gegen angelassene in Lsg. von $PtCl_4$ negativ. Ch. E. Fawsitt (*Proc. Edinb. Soc.* 26, (1906) I, 5). EMKK. beim Drücken der einen von zwei gleichen Platinelektroden in verschiedenen Fll. bei E. du Bois-Reymond (*Ber. Berl. Akad.* **1854**, 297); auch Hunt (*Athen.* **1128**, (1849) 597); Zantedeschi (*Ann. fisica* **1849/50**, 21). Vgl. dazu Wild (*Pogg.* **125**, (1865) 119). EMKK. beim Schütteln und Bewegen der einen von zwei gleichen Platinelektroden in verschiedenen Fll.: Du Bois-Reymond; Beetz bei Du Bois-Reymond; Henrici (*Pogg.* **121**, (1864) 489); E. Becquerel (*Ann. Chim. Phys.* [3] **44**, (1855) 401); Kruschkoll (*Compt. rend.* **97**, 161; *Wied. Ann. Beibl.* **7**, (1883) 714). — EMKK. von Platinplatten in dest. W. nach Ab-

reiben mit Schmirgelpapier, Filtrierpapier, Leinwand usw.: J. M. GAUGAIN (*Compt. rend.* 74, (1872) 610, 1332).

γ) *Gasketten zwischen Platinelektroden.* — [Vgl. die Anmerkung bei β).] — Potential einer H-Elektrode von 1 Atm. Druck an platiniertem Pt in reinem W. gegen die Dezinormalelektrode 0.75 Volt. R. LORENZ u. A. MOHN (*Z. physik. Chem.* **60**, (1907) 430). — Mit H beladenes Pt ist gegen mit O beladenes, GROVE (*Phil. Mag.* [3] **14**, (1839) 129; **21**, (1842) 417; *Pogg.* **58**, (1842) 202), gegen mit Luft oder mit kondensiertem O beladenes, E. BECQUEREL (*Compt. rend.* **22**, (1846) 677), positiv. Pt, das H nur okkludiert enthält, ist elektronegativ gegen reines. [Einzelheiten im Original.] F. STREINTZ (*Ber. Wien. Akad.* [II] **83**, (1881) 618; *Wied. Ann.* **13**, (1881) 644). Mit H bzw. O beladenes Pt (mit gasfreier verd. H_2SO_4 als Verbindungs-Fl.) gibt gegen reines Pt die EMK. 0.646 bzw. 0.372 (nach 22 Stunden 0.424) Volt, Pt + O gegen Pt + H — 1.02 Volt. Die elektrolytisch entwickelten Gase H und O wirken ebenso wie die chemisch entwickelten. Durch Druckänderung (20 mm bis 2 Atm.) bleibt die EMK. ungeändert, ebenso bei Temp.-Aenderung von 0° bis 70°. Durch Zusatz von $Pt(SO_4)_2$ verkleinert sich die EMK. des O-Elements und wächst die des H-Elements in der Weise, daß die EMK. eines H-O-Elements durch Zusatz von $Pt(SO_4)_2$ nicht verändert wird. G. MARKOVSKY (*Wied. Ann.* **44**, (1891) 472; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **43**, (1892) 531). Das von O dem platinierten Pt erteilte Potential ist das Potential einer Pt-O-Verbindung. F. FOERSTER (*Z. physik. Chem.* **69**, (1909) 336). [Näheres s. bei Elektrolyse, Oxydtheorie der Platinanode.] Die Kette von GROVE hat eine kleinere EMK. als der umkehrbaren Wasserbildung entspricht, wie durch die Messungen von LEWIS (*Z. physik. Chem.* **55**, (1906) 465) bestätigt wird. Danach kann es nicht zweifelhaft sein, daß selbst die höchsten von N. T. M. WILSMORE (*Z. physik. Chem.* **35**, (1900) 291), V. CZEPINSKI (*Z. anorg. Chem.* **30**, (1902) 1) und besonders E. BOSE (*Z. physik. Chem.* **34**, (1900) 738; **38**, (1901) 1) ermittelten Werte von 1.14 Volt für die Grove'sche Kette bei 25° und je 1 Atm. Druck der beteiligten Gase um mehrere Centivolt zu klein sind. F. HABER (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 357). Die EMK. von H gegen O zwischen platinierten Elektroden hängt von dem Elektrodenmaterial ab. FOERSTER (*a. a. O.*, 236). S. hierzu BOSE; WILSMORE; CZEPINSKI; R. ABEGG u. J. F. SPENCER (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 399); J. B. WESTHAVER (*Z. physik. Chem.* **51**, (1905) 83). — Pt, das in ozonhaltiges oder mit Cl, Br oder J versetztes W. gesenkt wird, ist stark negativ gegen Pt in reinem Wasser. SCHÖNBEIN. Eine mit H bedeckte Platinplatte erscheint positiv, eine der Einw. von Ozon ausgesetzte negativ gegen eine mit atmosphärischer Luft bedeckte. Mit der Zeit nimmt der Unterschied zwischen den Platten ab, verschwindet jedoch nicht vollständig. Berührt ein Platindraht eine Silbermasse an einer von einer Cl-Atm. umgebenen Stelle, so tritt, sobald das Cl sich zwischen beide Metallmassen eindrängen kann, zwischen beiden Metallen eine Potentialdifferenz von fast genau 1 δ auf, wobei sich das Pt gegen das Ag positiv ladet. F. SCHULZE-BERGE (*Anz. Wien. Akad.* **1880**, 238; *C.-B.* **1881**, 66). Eine in eine Ozon-Lsg. tauchende Platinelektrode zeigt nach vorheriger Beladung mit H ein höheres, mit O niedrigeres Oxydationspotential. R. LUTHER (*Z. Elektrochem.* **8**, (1902) 646); LUTHER u. INGLIS (*Z. physik. Chem.* **43**, (1903) 203). Ueber Ketten mit Ozon an platiniertem Pt s. a. GRÄFENBERG (*Z. Elektrochem.* **8**, (1902) 297); A. BRAND (*Ann. Phys.* [4] **9**, (1902) 468). — Mit Verwendung von reinem W. als Lsg. ist die EMK. von Pt in H gegen Pt in den folgenden Gasen bei gewöhnlicher Temp. (die Zahl in ( ) bei 75° bis 78°): in O 87.4 (82.8), CO_2 98.1 (87.5), NO 93.3 (94.5), N_2O 79.0 (78.0), H_2O 80.7 (95.4), CO 40.4; mit Verwendung verd. H_2SO_4 in O 91.9, CO_2 89.2, NO 76.8 [über mit den folgenden Lsgg. erhaltene Werte vgl. das Original: Na_2SO_4, K_2SO_4, $ZnSO_4$, NaBr, KBr, KJ, HCl, NaCl, KCl]. B. O. PEIRCE JR. (*Wied. Ann.* **8**, (1879) 98). Die EMKK. von Pt-Blechen, die mit verschiedenen Gasen beladen sind, ordnen sich, derart, daß das mit jedem folgenden Körper beladene Pt positiv gegen das mit dem vorhergehenden beladene ist, in folgender Reihe: Pt mit Cl, Br, J, O, NO, CO_2, N, Campher, ätherischen Oelen, Aethylen, Ae., A., S, P, CO, H. (Zwischen N und Campher bzw. hinter H stehen Metalle, die W. für sich nicht bzw. für sich zers.). GROVE (*Phil. Trans.* **135**, (1845) 359). Bezogen auf die EMK. einer Grove'schen Kette = 42 haben Pt-Elektroden in verschiedenen Gasen die folgenden EMKK.: in O gegen H_2O 3.49, in H gegen O 23.98, in H gegen H_2O 20.48, in H gegen CO 12.12, in CO gegen Br 16.37, in H gegen Br 28.32, in Luft gegen Cl 9.50, in H gegen Cl 30.25, in H gegen Luft 20.50. [Viele andere Werte im Original.] Im Mittel ergibt sich für Pt platiniert in den folgenden Gasen gegen Pt mit H beladen in verd. H_2SO_4 (D = 100): in Cl — 46.6, Br — 32.3; O — 16.1, J — 15.8 [dieser Wert aus *Pogg.* **90**, (1853) 42], N_2O — 5.3, CN — 5.0, CO_2 — 3.8, NO — 2.1, Luft — 2.0, reines Pt 0, in CS_2 + 1.7, CH_4 + 6.7, P-Dampf + 16.1,

CO + 28.5, H_2S + 69.0, H + 81.4. Blankes Pt gibt fast dieselben EMKK. Gegen Cu + 65.9, Zn + 161.4. Als Lsg. wurde verd. H_2SO_4 verwendet. BEETZ (*Pogg.* **77**, (1849) 493). Das Potential einer mit CO beladenen Platinplatte gegen eine Lsg. von CuCl in HCl beträgt −0.78 bis −0.72 Volt. V. HOEPER (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 443). — Die Ursache, daß Platinelektroden in einigen Oxydationsmitteln sofort nach ihrem Eintauchen übereinstimmende Potentiale geben, in andern nicht, ist in der verschiedenen Geschwindigkeit zu suchen, mit der die Ionen der Oxydationsmittel mit den auf Platinelektroden immer vorhandenen Gasen reagieren. C. FREDENHAGEN (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 456). — Fernere Angaben über Gasketten mit Platinelektroden s. bei H. F. MORLEY (*Phil. Mag.* [5] **5**, (1878) 272; *Proc. Phys. Soc. London* **2**, (1879) 212); W. BEETZ (*Ber. Akad. München* **8**, (1878), 140; *Wied. Ann.* **5**, (1878) 1); RAYLEIGH (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **4**, (1884) 198; *Wied. Ann. Beibl.* **8**, (1884) 395); MOND u. LANGER (*Elektrot. Z.* **10**, (1889) 454; *Wied. Ann. Beibl.* **13**, (1889) 959); KENDALL (*Chem. N.* **49**, (1883) 49; *Wied. Ann. Beibl.* **8**, (1884) 525); SCHÖNBEIN (*Pogg.* **56**, (1842) 135, 235; **58**, (1843) 361; **62**, (1844) 220; **74**, (1849) 244).

f²) *Elektromotorisches Verhalten gegen andre Metalle.* α) *Trocken.* — Stellung in der Spannungsreihe (+ → −). Sb, Pt, Au, RITTER (*Gilb.* **16**, (1804) 293); Cu, Pt, Ag, SEEBECK (*Abh. Berl. Akad.* **1822/23**, 295); Te, Pt, Pd. PFAFF (*Pogg.* **51**, (1840) 209). In der triboelektrischen Reihe steht Pt zwischen Au und Zinn. A. MACFARLANE (*Proc. Edinb. Soc.* **12**, (1884) 412; *Wied. Ann. Beibl.* **9** (1885) 433). Ueber die Stellung in der Spannungsreihe s. ferner BERZELIUS (*Gilb.* **42**, (1812) 45; *Lehrb.*, 5. Aufl., **1843**, I, 118); E. EDLUND (*Pogg.* **140**, 435; *C.-B.* **1870**, 577); GAUGAIN (*Compt. rend.* **59**, (1864) 493); J. H. GLADSTONE u. A. TRIBE (*Chem. N.* **26**, 109; *C.-B.* **1872**, 641). — EMK. gegen *Kohle* bei 18°: −0.113 Volt, AYRTON u. PERRY (*Phil. Trans.* **171**, 1; *Wied. Ann. Beibl.* **4**, (1880) 665); gegen Koks [Zn gegen Cu = 100; erhalten durch Subtraktion der im Original angegebenen relativen Werte, L.]: 1. HANKEL (*Abh. Sächs. Ges.* **6**, (1861) 1; **7**, (1865) 385; *Pogg.* **115**, (1862) 57; **126**, (1865) 286). Während Pt gegen *Magnesium* in Hg eine EMK. (von 1.56 Volt) gibt, ist das bei Anwendung anderer Metalle als Mg (z. B. Zn) nicht der Fall. PERRY u. AYRTON (*Proc. Roy. Soc.* **27**, 219; *Wied. Ann. Beibl.* **2**, (1878) 495). Man erhält auch Ströme mit Zn. Doch sind das Thermoströme, hervorgerufen durch die durch die Amalgamation bedingten Temp.-Aenderungen. E. OBACH (*Pogg. Ann. Ergänzbd.* **7**, (1876) 300). Auch beim Mg liegt ein Thermostrom vor. B. J. GOOSENS (*Wied. Ann.* **16**, (1882) 551). EMK. gegen Mg s. a. bei J. H. GLADSTONE u. A. TRIBE (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 567). Gegen [wenn Zn | Cu = 100] *Aluminium*: 148, *Antimon*: 54, *Wismut*: 53, *Zink*: 123. HANKEL. EMK. Pt | Zn: 0.981 Volt, gegen Zinkamalgam 1.125 Volt. AYRTON u. PERRY. Relatives Kontaktpotential (Zn | Cu = 100): Zn | Pt 118, HALLWACHS (*Wied. Ann.* **29**, (1886) 10); 106.4 (ältere Best. 123), R. KOHLRAUSCH (*Pogg.* **88**, (1853) 472); 0.6 δ, KOHLRAUSCH bei F. EXNER (*Wied. Ann.* **9**, (1880) 603); im Mittel 0.881 δ. EXNER. [S. a. oben bei Mg.] Durch das Zn | Pt-Paar läßt sich k. W. zers. und Oxalsäure in Glyoxalsäure überführen. GAUTIER (*Bull. soc. chim.* [2] **45**, (1886) 418). EMK. Zn | Pt s. a. bei GLADSTONE u. TRIBE. Eine durch Verb. mit Zn mittels eines Platindrahts negativ geladene Platinplatte wird bei Berührung mit den Fingern positiv (wegen der Feuchtigkeit). E. BECQUEREL (*Compt. rend.* **22**, (1846) 677). Pt gibt gegen Zn, Cd oder Sn, von denen es durch Hg getrennt ist, keinen Strom. OBACH. Vergleichende Messung des Cu-Zn- und Pt-Zn-Paars: M. H. JACOBI (*Bull. Acad. Pétersb.* **6**, (1840) 368; *Pogg.* **50**, (1840) 510; *Phil. Mag.* [3] **17**, (1840) 241; *Compt. rend.* **11**, (1840) 1058). Ueber die Bemerkungen BECQUERELS hierzu: JACOBI (*Bull. Acad. Pétersb.* **8**, (1841) 262; *Pogg.* **53**, (1841) 336). Zwischen Drähten aus Zn und Pt tritt in ionisierter Luft eine Potentialdifferenz bis zu 0.86 Volt auf. S. ARRHENIUS (*Wied. Ann.* **33**, (1888) 638). Gegen *Cadmium* (Zn/Cu = 100): 104, *Zinn*: 72. HANKEL. Bei 18° gegen Sn: 0.690 Volt, *Blei*: 0.771 Volt, AYRTON u. PERRY; 79 [Zn/Cu = 100]. HANKEL. Gegen *Eisen*: 0.369 Volt, AYRTON u. PERRY: [Zn/Cu = 100] 32.3 (ber. 32.3), KOHLRAUSCH; 39, HANKEL; 0.704 δ. EXNER. Gegen *Kupfer* (bei 18°): 0.238 Volt, Messing 0.287 Volt. AYRTON u. PERRY. Cu | Pt: 0.367 δ, EXNER; 23 [Zn | Cu = 100], Neusilber 48, Messing 45. HANKEL. EMK. Pt | Cu auch bei EDLUND (*Pogg.* **143**, (1871) 538). Die Potentialdifferenz zwischen Pt und Cu wechselt beim Uebergange von Luft zu Leuchtgas das Zeichen. A. RIGHI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **1**, (1889) 860). Der Strom eines Elements Pt-Dampf | Cu-Dampf beträgt 70×10^{-10} Amp., wobei Pt der positive Pol ist. Die EMK. ist bei gewöhnlicher Temp. 0.07 Volt, bei der kritischen Temp. 0.116 Volt. A. HAGENBACH (*Ann. Phys.* [4] **8**, 568; *C.-B.* **1902** II, 318). Gegen *Silber* [Zn | Cu = 100]: 5, HANKEL; 0.083 δ. EXNER. Die EMK. Ag | Pt konnte durch Erhitzen (Entfernung der Wasserhaut) nicht erniedrigt werden. [Vgl. das Original.] H. GREINACHER (*Ann. Phys.* [4] **16**, 708; *C.-B.* **1905** I, 1355). Gegen *Gold* [Zn | Cu = 100]: 13. HANKEL. Potentialdifferenz gegen Au von reinem weichen Pt −0.03 Volt, von auf der Oberfläche gehärtetem +0.06 Volt. PELLAT (*Compt. rend.* **80**, (1880) 990; *Thèse* Nr. **361**;

Wied. Ann. Beibl. 4, (1880) 668; 5, (1881) 606). Gegen *Quecksilber* [Zn/Cu=100]: 42, HANKEL. 0.156 Volt. AYRTON u. PERRY: 0.05 δ. EXNER u. TUMA (*Ber. Wien. Akad.* [II] **97**, (1888) 917; *Wied. Ann. Beibl.* **13**, (1889) 184). Die EMK. zwischen einem 0.4 mm starken Platindraht und einer 2 mm dicken Hg-Säule nimmt unter einem Druck von bis 1400 kg/qcm (im Oelbad durch eine Kompressionsluftpumpe) um 2.8×10^{-6} Volt für 1° und kg/qcm ab. Sie beträgt bei 150° und normalem Druck etwa 10^{-6} Volt. H. HÖRIG (*Ann. Phys.* [4] **28**, 371; *C.-B.* **1909** I, 1075). Potentialdifferenz in Volt gegen Hg nach Erwärmung zur Rotglut und Abkühlung in W. 0.03, bei einem andern Vers. −0.02; Abkühlung in Luft ergibt −0.397. Zur Zers. von W. angewandte Platten liefern: die Anode −0.483, die Kathode +0.089. In verschiedenen Gasen betragen die Potentialdifferenzen gegen Hg bei 20°: Luft −0.30, H −0.40, Luft −0.38, CO_2 −0.26, O −0.30, CO_2 −0.23, Luft −0.23, H −0.30, Luft −0.23. C. CHRISTIANSEN (*Wied. Ann.* **56**, (1891) 646, 648). In H_2S ist die Potentialdifferenz gegen Hg −0.27. CHRISTIANSEN (*Wied. Ann.* **57**, (1896) 688). — Pt wird bei Berührung mit anderen festen Körpern und darauf folgender Trennung von ihnen im allgemeinen positiv, wenn die letzteren (in wss. Lsg.) saure Eigenschaften haben, im allgemeinen negativ bei alkal. Rk., während bei neutralen die positiven und negativen Ladungen in annähernd gleicher Zahl auftreten. [Im einzelnen s. das Original mit qualitativen Ergebnissen für 75 verschiedene Substanzen.] O. KNOBLAUCH (*Z. physik. Chem.* **39**, (1902) 232).

β) *In wässrigen Elektrolyten.* β¹) *Allgemeines.* — Stellung des Pt in der Spannungsreihe in Elektrolyten (+ → —): In verd. H_2SO_4: Au, Pt, Rh, DAVY (*Phil. Trans.* **116**, (1826) II, 408); am negativen Ende, POGGENDORFF (*Pogg.* **50**, (1840) 263; **73**, (1848) 619); (in Meerwasser mit $^1/_{100}$ H_2SO_4) Te, Pt, Au. MARIANINI (*Schw.* **49**, (1827) 52). In KOH und in verd. H_2SO_4 negativ gegen Zn in verd. H_2SO_4 und KOH. FARADAY (*Exp. Res. Ser.* **8**, (1834) § 938 ff.). — In verd. HNO_3 steht es am negativen Ende. Ggw. von HNO_2 bewirkt ein schnelleres Anwachsen der EMK. bis zum Maximum bei Ketten von Cu, Ag, Bi, Hg gegen Platin. AVOGADRO u. MICHELOTTI (*Ann. Chim. Phys.* **22**, (1823) 364). In konz. HNO_3: passives Fe, Pt, Bleiperoxyd. SCHÖNBEIN (*Pogg.* **43**, (1838) 96). In HNO_3 negativ gegen die folgenden Stoffe in KCN: Zn, Cu, Cd, Sn, Ag, Ni, Sb, Pb, Hg, Bi, Fe, Pt, Kohle, Gold. JACOBI (*Pogg.* **69**, (1846) 211). — In HCl (1 : 1): Au, Pt, Rh. FARADAY (*Exp. Res. Ser.* **17**, (1840) § 2012). — In NaCl: am negativen Ende. FECHNER (*Schw.* **53**, (1828) 129). — In NH_4Cl: Kohle, Pt, Graphit. POGGENDORFF (*Okens Isis* **1821**, 706). — In KCN: Fe, Pt, Gußeisen, POGGENDORFF (*Pogg.* **66**, (1845) 597); Fe, Pt, Kohle. A. WINKELMANN (*Handb. Phys.*, 2. Aufl., *Leipzig* **1905**, IV a, 180). — In $K_4Fe(CN)_6$ am negativen Ende. POGGENDORFF. Ebenso — in KOH. DAVY. — In K_2S: Ag, Pt, Pd. DAVY. In Alkalisulfid-Lsgg. zwischen Au und Silber. W. SKEY (*Trans. New Zealand Inst.* **4**, (1871) 313; *Chem. N.* **23**, (1871) 221). — In Salz-Lsgg. am negativen Ende: Pd, Pt, Gold. B. NEUMANN (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 223). — Ueber die Stellung im Seewasser s. SKEY (*Trans. New Zealand Inst.* **3**, (1870) 232; *Chem. N.* **23**, (1871) 255). — Pt ist beim ersten Eintauchen in Lsgg. negativ gegen Au im Meerwasser und gegen Fe in NH_3, MARIANINI (*Saggio di esperienze electromotrice, Venedig* **1825**; *Schw.* **49**, (1827) 37; *Ann. Chim. Phys.* **45**, (1830) 117); gegen Ag und Au in $AgNO_3$, FECHNER (*Pogg.* **42**, (1837) 508; **47**, (1839) 7); positiv gegen Graphit in H_2SO_4($^1/_{100}$), MARIANINI; gegen Cu und Ag in konz. NaOH, WALKER (*Pogg.* **4**, (1825) 449); gegen Ag in konz. HNO_3. FECHNER. — Elemente mit Au und Pt in leicht zersetzlichen Fll. (H_2O_2, CrO_3 usw.) geben beim Erwärmen oft Umkehrungen. G. GORE (*Birmingham Phil. Soc.* **1885**, *11. Juni*; *Wied. Ann. Beibl.* **9**, (1885) 747). Pt ist in HNO_3 gegen MnO_2 positiv, nach längerem Liegen des MnO_2 in W. und dann folgendem gleichzeitigen Eintauchen aber negativ. A. DE LA RIVE (*Ann. Chim. Phys.* **61**, (1836) 40). — EMK. von Ketten mit Pt-Elektroden und nichtwässrigen Elektrolyten ($FeCl_3$ in A., Nitrobenzol und Nitrotoluol): L. KAHLENBERG (*J. Phys. Chem.* **3**, (1899) 390). — Die Angaben von LENZ u. SAWELJEFF (*Bull. Acad. Pétersb.* **5**, (1844) 1; *Pogg.* **67**, (1846) 497), E. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [3] **48**, (1856) 200), C. BECQUEREL (*Compt. rend.* **77**, (1873) 1130; **81**, (1875) 803, 849; **82**, (1876) 1007) über EMKK. von Pt in Elektrolyten sind wegen nicht völliger Reinheit der Substanzen und fehlender Elimination der Polarisation nicht zuverlässig. E. WIEDEMANN (*Lehre von der Elektr.*, 2. Aufl., *Braunschweig* **1893**, I, 778). — Außer den im Folgenden einzeln angeführten Elementkombinationen mit Pt s. solche auch bei ARROT (*Phil. Mag.* [3] **22**, (1843) 427); J. M. GAUGAIN (*Compt. rend.* **69**, (1869) 1300; **70**, (1870) 515; *C.-B.* **1870**, 209); G. GORE (*Proc. Roy. Soc.* **30**, (1879) 38; *J. B.* **1880**, 155); W. SKEY (*Chem. N.* **76**, 109; *C.-B.* **1897** II, 785); STREINTZ (*Ber. Wien. Akad.* [II] **77**, (1878) 410); A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* **42**, (1887) 212; **43**, (1887) 268; *Wied. Ann. Beibl.* **11**, (1887) 657; **12**, (1888) 442; vgl. a. *Rep. Brit. Assoc.* **1887**; *Wied. Ann. Beibl.* **11**, (1887) 826; *J. Chem. Soc.* **51**, (1887) 672; *Wied. Ann. Beibl.* **12**, (1888) 62).

β²) *Gegen Kohle.* — EMK. gleich nach dem Einsenken bzw. einige Minuten nach der Schließung gegen Kohle in einer Lsg. von 5.3 T. H_2SO_4-freier H_2CrO_4 in 100 T W.: 16.8

bzw. 40.8. Naccari u. Bellati (*N. Cimento* [2] **11**, (1872) 120). Retortenkohle gegen Pt (oder Au) in KOH oder NaOH: 0.06 bis 0.17 δ. die von Ceylongraphit etwas niedriger; in K_2CO_3 oder Na_2CO_3 0.10 bis 0.17, in NaClO zwischen 14° bis 100°: 0.18 bis 0.27 (bei Rückkehr auf 14° wieder 0.18, ebenso bei Ceylongraphit); in Chlorkalk-Lsg. 0.10 bis 0.20. Andere Kohlen (mit Ceylongraphit ($^1/_2$) gemischt und mit Asphalt zu Zylindern geformt) in Lsg. von KClO oder NaClO: 0.1 bis 0.2 δ. Bartoli u. Papasogli (*N. Cimento* [3] **12**, (1882) 141; *Gazz. chim. ital.* **14**, (1884) 85; *Wied. Ann. Beibl.* **7**, (1883) 120; **8**, (1884) 653). Gegen Kohle bei 18° in KCN-Lsg. (p = g in 1 l) für p = 99.4: 0.27 Volt, 19.4: 0.017 Volt, 1.18: 0.14 Volt. S. P. Thompson (*Proc. Roy. Soc.* **42**, 387; *Wied. Ann. Beibl.* **11**, (1887) 658). Eine Kette C | $HClO_3$ | Pt besteht aus einer negativen Platinplatte in einem weiten Glas, in dem in einer engen Thonzelle die positive Kohlenplatte in Kohlenklein sich befindet. Das Ganze wird mit H_2SO_4 gefüllt und dann in den Thonzylinder langsam $KClO_3$ gebracht. Die Kette ist im Dunkeln aufzubewahren, weil sonst das sich bildende Chlorperoxyd Explosionen hervorrufen kann. W. Case (*Am. P.* 334 345, 334 346, 334 347 (1886); *Wied. Ann. Beibl.* **12**, (1888) 206; *J. B.* **1888**, 348). EMK. gegen Kohle in HNO_3 (D. 1.0575): — 0.3569 (inkonstant) Volt. Paschen (*Wied. Ann.* **41**, (1890) 59). Während einige Elemente für Tempp. bis zu 1400° meist nur sehr kleine und unbeständige EMKK. aufweisen, machen Elemente vom Typus C | B_2O_3 | Pt eine interessante Ausnahme, indem die EMK. solcher Kombinationen, in denen das geschm. B_2O_3 Sauerstoffverbb. von Fe, Co, Ni, Cu und Ag enthält, bei hohen Tempp. 1 Volt und mehr beträgt. P. Bechtereff (*Iwiestja Petersb. Polytechn.* **15**, (1911) 443; *C.-B.* **1912** I, 108).

β^3) *Kalium.* — Pt | $PtCl_4$ | K-Amalgam: 230, Ch. Wheatstone (*Phil. Trans.* **133**, (1843) 216; *Pogg.* **62**, (1844) 522); Pt | HNO_3 | KOH | K-Amalgam: 302, J. P. Joule (*Phil. Mag.* [3] **24**, (1844) 113); Pt | $PtCl_4$ | NaCl | K-Amalgam ($^1/_{150}$ bis $^1/_{1500}$): 232.3, J. Regnauld (*Ann. Chim. Phys.* [3] **44**, (1855) 453; *Compt. rend.* **43**, (1856) 47; *Cosmos* **15**, (1859) 443); Pt | verd. H_2SO_4 | K: 293.8. Beetz (*Fortschr. Physik* **1847**, 372). Letztere Kombination wurde angegeben von Goodman (*Phil. Mag.* [3] **30**, (1847) 127).

β^4) *Natrium.* — Die EMK. von Pt gegen Na beträgt in NaOH 3.0 Volt, rauchender HCl 3.2, H_2SO_4 (30 Vol.: 100 Vol. W.) 3.3, $NaNO_3$ (30 Vol.) + H_2SO_4 (10 Vol.) 3.3, konz. $KClO_3$-Lsg. 3.5, konz. $KClO_3$-Lsg. (13 Vol.) + H_2SO_4 (6 Vol.) 3.6, konz. $KClO_3$-Lsg. (50 Vol.) + rauchender HCl (50 Vol.) 3.6, konz. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. (100 Vol.) + H_2SO_4 (30 Vol.) 3.8, rauchender HNO_3 3.8, konz. $KMnO_4$-Lsg. 4.0, konz. $KMnO_4$-Lsg. (100 Vol.) + H_2SO_4 (30 Vol.) 4.5, konz. $KMnO_4$-Lsg. (55 Vol.) + H_2SO_4 (50 Vol.) 4.5. E. Corminas (*C.-B. Elektrot.* **7**, (1885) 491; *Wied. Ann. Beibl.* **10**, (1886) 187). Na | HCl | Pt bei — 80°: 3.018 Volt. E. Dorn u. B. Völlmer (*Wied. Ann.* **60**, 468; *C.-B.* **1897** I, 1088).

β^5) *Magnesium.* — Die EMK. eines Elements Mg | dest. W. | Pt wird bei Zusatz geringer Mengen von im Dunklen dargestelltem Chlorwasser nicht erhöht. Bei größerem Zusatz fängt sie plötzlich (bei etwa 1 T. Cl auf 17000 Millionen Teilen W.) an zu steigen und wächst dann weiter bis zu einem Maximum. G. Gore (*Proc. Roy. Soc.* **44**, 151; *Chem. N.* **57**, 184; *Wied. Ann. Beibl.* **12**, (1888) 680). Menge des Zusatzes von Cl, Br oder J zu HCl, die nötig ist, um die EMK. von Mg | Pt, Al | Pt, Zn | Pt, Cd | Pt plötzlich zu ändern, bei Gore (*Chem. N.* **58**, 51, 64; *Wied. Ann. Beibl.* **12**, (1888) 805, 870). Um die EMK. von Elementen Mg und Pt in W. zu ändern, sind mindestens Zusätze zum W. erforderlich von je 1 T. zu x T. W. bei KCl 3875 und 4650, $KClO_3$ 4650 bis 5266, HCl 516686 bis 664285, Cl 15656 500000 bis 19565 210000. Bei weiterem Zusatz ändert sich die EMK. mehr oder weniger unregelmäßig, je nach der Substanz. Für Ketten: Zn und Pt in W. oder Lsgg. verschiedener Stoffe sind die entsprechenden Verdd. bei KJO_3 443 und 494, $KBrO_3$ 344 und 384, $KClO_3$ 221 und 258, KJ 15500 und 17222, KBr 66428 bis 67391, KCl 695067 und 1390134, HCl 9300000 bis 9388185, Br 77500000 bis 84545000, J 3100000 und 3521970, Cl 1264000000 und 1300000000. Gore (*Proc. Roy. Soc.* **44**, 296; *Chem. N.* **57**, 254; **58**, 1, 15; *Wied. Ann. Beibl.* **12**, (1888) 681). Angaben über die Wrkg. des Zusatzes zu Salz-Lsgg. statt W.: Gore (*Proc. Roy. Soc.* **45**, (1888) 265; *Phil. Mag.* [5] **27**, (1889) 353; *Wied. Ann. Beibl.* **13**, (1889) 529).

β^6) *Aluminium.* — EMK. von Pt in verd. H_2SO_4 von verschiedener Konz. gegen Al nach Branly (*Ann. Éc. norm.* [2] **2**, (1873) 228):

Konz.	$^1/_{50}$	$^1/_{33 \cdot 3}$	$^1/_{25}$	$^1/_{10}$	$^1/_5$
EMK.	104.3	105.9	103.7	102.8	95.8

Ketten mit Pt und Al in W. mit Zusätzen von Säuren, Salzen usw. auch bei Gore (*Phil. Mag.* [5] **33**, 342; *C.-B.* **1892** II, 442). [S. a. unter β^5).]

β^7) *Silicium.* — Die EMK. von Si gegen Pt in KOH, NaOH, HNO_3, H_2SO_4, NH_4Cl, $K_2Cr_2O_7$ wurde untersucht von F. G. Wick (*Phys. Rev.* **27**, (1908) 238).

β^8) *Chrom.* — EMK.: Cr | HJ | Pt 0.58 Volt. [Ueber die wechselnde EMK. der Kombinationen von Pt in konz. Lsg. von H_2CrO_4 gegen Cr in konz. Lsg. von NaCl und in Lsgg. von HCl, $CuCl_2$, $NaNO_3$ und PBr_2 im Hinblick auf die Passivität des Cr s. das Original.] W. HITTORF (*Z. physik. Chem.* **30**, (1899) 490). EMK. der Kombination Cr | NH_4NO_3 | Pt (mit Passivierung des Cr) bei A. BERNOULLI (*Physikal. Z.* **5**, (1904) 632).

β^9) *Antimon.* — Pt | KOH (1 T. auf 6 T. W.) | Sb: 70.9, Pt | KCN (1 T. in 6 T. W.) | Sb: 49.2. POGGENDORFF (*Pogg.* **70**, (1847) 60).

β^{10}) *Wismut.* — EMK. Pt | KCN (1 T. in 6 T. W.) | Bi 28.4. POGGENDORFF. Die EMK. eines Elements Pt | gereinigte HNO_3 verschiedener Konz. | Bi (oder Cu, Ag, Hg) wächst, bis sie einen konstanten und meist maximalen Wert erreicht. [Einzelheiten im Original.] G. J. BURCH u. V. H. VELEY (*Phil. Trans.* [A] **182**, 319; *J. Chem. Soc.* **60**, 514; *Chem. N.* **63**. 2; *C.-B.* **1891** I, 301).

β^{11}) *Zink.* — Pt | verd. HNO_3 (D. 1.222, 9 T. W.) | Zn-Amalgam: 149.5. POGGENDORFF (*Pogg.* **70**, (1847) 60). — Die Kombination Pt | H_2SO_4 | Zn, das *Smee-Element*, wurde angegeben von SMEE (*Phil. Mag.* [3] **16**, (1840) 315; *Pogg.* **51**. (1840) 375); das Pt darin durch platiniertes Fe ersetzt von PATERSON (*Mechan. Mag.* **33**, (1840) 20). Die thermische Energie der Kombination, bezogen auf die des Daniell-Elements = 1, ist 0.75. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 21, 46; *C.-B.* **1880**, 197). Ueber die in der Kette Pt | $ZnSO_4$ (4 g in 20 g W.) | Zn durch den galvanischen Strom erzeugte Wärme s. E. BECQUEREL (*Ann Chim. Phys.* [3] **9** (1843) 54). Die primäre (W_e), sekundäre (W_s) und totale (W_t) Wärme des Smee'schen Elements ist nach FAVRE (*Compt. rend.* **68**, (1869) 1306; **73**, (1871) 971):

Elektrolyt	W_e	W_s	W_t
H_2SO_4	15172	4662	19834
HCl	16738	679	17412
HBr	14967	2983	17950
HJ	14584	3315	17899

Die EMK. des Smee-Elements beträgt 1.06 Volt. J. MIESLER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **96**, (1887) 984; *Monatsh.* 8, (1887) 626; *C.-B.* **1888**, 90). Sie ist für verd. H_2SO_4 90, CH. WHEATSTONE (*Phil. Trans.* **133**, (1843) 216; *Pogg.* **62**, (1844) 522); für H_2SO_4 der D. 1.030 und Zinkamalgam 1.300 Volt, PASCHEN (*Wied. Ann.* **41**, (1890) 59); für platiniertes Ag, H_2SO_4 der Verd. $^1/_8$ und Zinkamalgam 1.288 Volt. R. B. CLIFTON (*Proc. Roy. Soc.* **26**, 299; *Wied. Ann. Beibl.* **1**, (1877) 566). Pt in verd. H_2SO_4 gegen Zn in verd. H_2SO_4: 153.9, gegen Zn in $ZnSO_4$: 146.6. BEETZ (*Pogg.* **90**, (1853) 42). Platiniertes Ag gegen Zinkamalgam in verd. H_2SO_4: 65. JOULE (*Phil. Mag.* **24**, (1844) 113). EMK. des Smee-Elements im Mittel 0.48 δ. GUGLIELMO (*Rivista Scient. Industr.* **13**, (1881) 282; *Wied. Ann. Beibl.* **6**, (1882) 296). EMK. gegen amalgamiertes Zn in H_2SO_4 (1 T. (D. 1.838) in 19 T. W.) 1.477 Volt, in fast konz. $ZnSO_4$-Lsg. 1.323. [Zahlen für Platinzinn und Platinamalgame siehe bei den betreffenden Abschnitten.] C. HOCKIN u. H. A. TAYLOR (*J. Telegr. Eng.* **8**, 282; *Wied. Ann. Beibl.* **3**, (1879) 751). Nach BRANLY (*Ann. Ec. norm.* [2] **2**, (1873) 228) ist die EMK. bei den Konzz. c der H_2SO_4:

c	$^1/_{50}$	$^1/_{33.3}$	$^1/_{25}$	$^1/_{10}$	$^1/_5$
EMK	137.9	133.9	133.8	131	131.4

Die EMK. von Pt gegen amalgamiertes Zn in verschieden konz. H_2SO_4 (92 bis 30 und 0%-Gehalt) steigt von 1.264 bis 1.345 und sinkt dann auf 1.083 Volt. B. C. DAMIEN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 289; *Wied. Ann. Beibl.* **10**, (1886) 185). EMK. von Platinschwarz oder -schwamm in Luft gegen Zn in H mit H_2SO_4 als Verbindungsflüssigkeit bei den Konzz. der Säure $^1/_{10}$: 1.750, $^1/_{20}$: 1.628, $^1/_{40}$: 1.681 Volt, A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* **46**, (1889) 372; *Wied. Ann. Beibl.* **14**, (1890) 52); bei nicht angegebener Konz. der Säure 1.77 Volt. MOND u. LANGER (*Elektrot. Z.* **10**, 454; *Wied. Ann. Beibl.* **13**, (1889) 959). Während die EMK. der Kombination Zn | H_2SO_4,aq | Pt nur 1.31 bis 1.54 δ beträgt, ist sie in Zn | H_2SO_4,aq | $H_2S_2O_8$,aq | Pt 2.06 δ. F. RICHARZ (*Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 25). EMK. von Pt in H_2SO_4 mit Gehalten von O, H, CrO_3 gegen Zinkamalgam in H_2SO_4 bei R. RUER (*Z. physik. Chem.* **44**, (1903) 90). Die EMK. der Kette Zn | verd. H_2SO_4 | Pt beträgt vor der Schließung 1.507 δ. FROMME (*Wied. Ann.* **12**, (1881) 399). Pt gegen Zn in $ZnSO_4$-Lsg. (D. 1.427) mehrere Stunden nach der Zusammenstellung 1.155 Volt. W. WOLFF (*Dissert., Freiburg i. B.* **1888**; *Wied. Ann. Beibl.* **12**, (1888) 700). Die EMK. zwischen Zn und Pt in $ZnSO_4$-Lsg. (etwa 1.063) sinkt bei Entw. von H mit steigendem Druck bis etwa 0.35 und 0.39 δ. Die EMK. zwischen Ag und Pt, die +0.237 beträgt, ist nach Sättigung mit H umgekehrt und = −0.024. J. GUBKIN (*Dissert., Freiburg i. Br.* **1886**). Die EMK. in Lsgg. der Sulfate von Zn(Cd,Cu) gegen mit diesen Metallen überzogenes Pt bleibt zuerst längere Zeit konstant und sinkt dann zunächst schnell, darauf langsam, in-

dem sich der Metallüberzug allmählich löst. [Näheres und Zahlen im Original.] A. OBERBECK (*Wied. Ann.* **31**, (1887) 337). Die EMK. der Smee'schen Kette bleibt bei Temp.-Erhöhung konstant. A. CROVA (*Compt. rend.* **68**, (1869) 440). — Die Kombination Pt | HNO_3 | H_2SO_4 | Zn, das *Grove-Element*, wurde angegeben von GROVE (*Compt. rend.* **8**, (1839) 567; *Phil. Mag.* [3] **15**, (1839) 287; *Pogg.* **48**, (1839) 300; **49**, (1840) 511). Konstruktives dazu: GRÜEL (*Pogg.* **51**, (1840) 381); POGGENDORFF (*Pogg.* **54**, (1841) 425; **122**, (1864) 496; **134**, (1868) 478); BÖTTGER (*J. B. Physik. Ver.* **1862/63**); MORSE (*Archives de l'Electr.* **3**, (1843) 651); PRZIBRAM, SCHOLZ u. WENZEL (*Z. Instrum.* **5**, 109; *Wied. Ann. Beibl.* **9**, (1885) 182); O. BEHREND (*C.-B. Elektrot.* **9**, 497; *Wied. Ann. Beibl.* **11**, (1887) 723). Die thermische Energie des Grove-Elements, bezogen auf die des Daniell-Elements = 1, ist 1.92. THOMSEN. Primäre (W_e), sekundäre (W_s) und totale (W_t) Wärme des Grove-Elements mit HNO_3 und H_2SO_4 und verschiedenen Füllungen nach FAVRE (*Compt. rend.* **69**, (1869) 1869 [α]; **73**, (1871) 890 [β]):

Füllung	W_e	W_s	W_t
HNO_3 und H_2SO_4	46447	—4957	41490
rauchende HNO_3	49867	2867	
$HMnO_4$ und H_2SO_4	39034	21420	
HClO	50806	12064	

Bei Berechnung der EMK. des Grove-Elements muß die Bildungswärme der entstehenden Platinhydrüre mit einem Effekt von etwa 1 Volt abgezogen werden. [Näheres im Original.] M. BERTHELOT (*Compt. rend.* **134**, (1902) 869). EMK. des Grove-Elements (Verd. der H_2SO_4 = 1 : 4): 1.93 Volt, Widerstand 0.15 Ohm, WINKELMANN (*Handb. Phys.*, IV a, 210); 1.62 Volt. MIESLER; für käufliche HNO_3 (D. 1.36) und H_2SO_4 (Verd. $^1/_{12}$) 1.622. CLIFTON. Ist die EMK. der Kombination Zn | H_2SO_4($^1/_{10}$) | HNO_3 (D. 1.33) | Pt = 24.73, so ist sie für die Stärke der Säuren $^1/_5$ bzw. 1.4: 26.68. POGGENDORFF (*Pogg.* **54**, (1841) 427). Pt | HNO_3 (D. 1.357 bzw. 1.213) | $ZnSO_4$ | Zn: 28.22 bzw. 28.43. R. KOHLRAUSCH (*Pogg.* **75**, (1848) 227). EMK. der Kette Pt | HNO_3 | $ZnSO_4$ | Zn (e = Volt) ohne Zusätze [Werte für Zusätze von Harnstoff und wenig oder viel KNO_2 im Original] nach R. IHLE (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 584) [c = Konz. der HNO_3 in Vol.-%, p = Potential der HNO_3 gegen Pt]:

c	95.54	82.05	76.94	69.72	57.70	43.04	35.04	21.70	15.27	6.30
e	2.001	1.966	1.956	1.935	1.888	1.888	1.874	1.850	1.842	1.754
p	—1.477	1.442	1.432	1.411	1.364	1.364	1.350	1.326	1.318	1.230

EMK. der Kette Pt | HNO_2 | $ZnSO_4$ | Zn [mit Zusatz von 1 ccm H_2SO_4, außer bei dem mit *) bezeichneten Wert; 40 ccm KNO_2 = 3.73 g HNO_2 und 6.61 ccm Schwefelsäure von 58.79% H_2SO_4]:

e	1.035	1.445	1.469	1.479	1.493	1.512	1.577
p	—0.511*)	0.921	0.945	0.955	0.969	0.988	1.053

IHLE (*a. a. O.*, 584 und 590). Folgende Werte sind außerdem für die EMK. des Grove-Elements angegeben worden: 170.8. BEETZ (*Fortschr. Physik* **1847**, 372). Für H_2SO_4 der Verd. $^1/x$ und HNO_3 der D. y: für $^1/_4$ und rauchende 181.2, $^1/_4$ und 1.33: 167.3, $^1/_{12}$ und 1.33: 160.3, $^1/_4$ und 1.19: 155.8, $^1/_{12}$ und 1.19: 151.2; Zn | $ZnSO_4$($^1/_{12}$) | HNO_3(D. 1.33) | Pt: 155.0, POGGENDORFF (*Pogg.* **53**, (1841) 345); für $^1/_{10}$ und reine: 177 bis 180, rauchende 197, BRANLY (*Ann. Ec. norm.* [2] **2**, (1873) 225); mit Zinkamalgam für H_2SO_4 der Verd. $^1/_9$ und HNO_3 bzw. H_2CrO_4 (3 T. $K_2Cr_2O_7$, 4 T. H_2SO_4, 18 T. H_2O, D. 1.20): 156.2 bzw. 97.7; relative Widerstände der Elemente 5.04 bzw. 8.30. POGGENDORFF (*Pogg.* **57**, (1842) 101). Zn | verd. H_2SO_4 | rauchende HNO_3 | Pt: 175. H. BUFF (*Pogg.* **73**, (1848) 497). Für $^1/_{10}$ H_2SO_4 und $^1/_3$ HNO_3: 173.2. J. REGNAULD (*Ann. Chim. Phys.* [3] **44**, (1855) 453; *Compt. rend.* **43**, (1856) 47; *Cosmos* **15**, (1859) 443). Zn | verd. H_2SO_4 | HNO_3 | Pt: 170.8, BEETZ (*Pogg.* **90**, (1853) 42); 178.7, BUFF (*Ann.* **51**, (1857) 13); 187 (für Zinkamalgam), ebenso in Na_2SO_4 statt H_2SO_4. JOULE (*Phil. Mag.* [3] **24**, (1844) 113). EMK. der Grove-Kette: 175.9, BUFF (*Ann. Suppl.* **4**, (1865/66) 264); 168. POGGENDORF (*Pogg.* **57**, (1842) 101). Die EMK. des Grove'schen Elements ist zwischen +3° und 70° konstant. PETRUSCHEFSKY (*Bull. Acad. Pétersb.* **15**, (1857) 336). Sie nimmt bei Ersatz der HNO_3 durch Chromsäure-Lsg. um etwa 4% zu. FROMME (*Wied. Ann.* **8**, (1879) 350). Bei Ersatz der HNO_3 durch eine 2.25%ige H_2O_2-Lsg. ist die EMK. 1.43 δ, nach 50 Minuten 1.21; bei Zusatz von 10 Vol.-% H_2SO_4 1.33, mit konz. NaCl-Lsg. am Zn 1.53. A. KÖNIG (*Wied. Ann.* **17**, (1882) 347). Mit $KMnO_4$-Lsg., die mit $^1/_{30}$ H_2SO_4 versetzt ist, als depolarisierender Fl. beträgt die EMK. 2.35 Volt, fast unabhängig von der Konzentration. KOOSEN (*Pogg.* **144**, (1871) 627; *Pogg. Jubelbd.* **1874**, 251). Die EMK. der Grove'schen Kette nimmt bei schwachen Strömen mit abnehmender Konz. der HNO_3 allmählich ab, bei wachsender Konz. der H_2SO_4 zuerst zu und dann schneller ab. C. FROMME (*Wied. Ann.* **8**, (1879) 326). Die EMK. eines geschlossenen Grove-Elements hängt ab sowohl vom Potential als auch von der Oxydationsgeschwindigkeit der HNO_3. Da letztere sich mit der Verd. der Säure stark vermindert, so wird bei ungefähr 35%ig. HNO_3 das Grove-Element zum Smee-Element. Da HNO_3 die

Oxydationsgeschwindigkeit der HNO_3 beschleunigt, so wird die EMK. eines mit verd. HNO_3 beschickten Elements durch Zusatz von KNO_2 erhöht. R. IHLE (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 590). Wrkg. der HNO_2 s. a. bei IHLE (*Z. Elektrochem.* 2, 174; *C.-B.* **1895** II, 428). Ueber das Verhalten von Grove'schen Ketten mit HNO_3 und Chromsäuremischung s. FROMME (*Wied. Ann.* 8, (1878) 326; **18**, (1883) 552; **19**, (1883) 86, 300; Originalmitteilung bei WIEDEMANN (*Lehre von der Elektr.*, 2. Aufl., *Braunschweig* **1893**, I, 891). Theoretisches über die Grove'sche Kette: B. eines Platinoxyds und einer festen Lsg. von ihm mit dem Pt der Elektrode: F. HABER (*Z. physik. Chem.* **57**, (1908) 172). — *Callan's Element*: Platiniertes Pb | 2 T. konz. HNO_3, 4 T. H_2SO_4, 2 T. konz. KNO_3-Lsg. | H_2SO_4 | Zn; EMK. sehr konstant. CALLAN (*Phil. Mag.* **31**, (1847) 81; *Pogg.* **72**, (1847) 495). EMK. gleich der des Grove-Elements. POGGENDORFF (*Pogg* **72**, (1847) 495). — EMK. von platiniertem Pt gegen Zinkamalgam in HCl bei offener Kette 1.604 bis 1.881 Volt. ST. PAGLIANI (*Atti di Torino* 25, 509; *Wied. Ann. Beibl.* **14**, (1890) 1141). Zn | HCl | Pt bei + 13° 1.450 Volt, bei —80° 1.172 (wenn das Zn), 1.187 (wenn beide Metalle), 1.479 (wenn das Pt gekühlt ist). E. DORN u. B. VÖLLMER (*Wied. Ann.* **60**, 468; *C.-B.* **1897** I, 1088). Thermisches über die Kombination Pt gegen Zn in HCl, HBr, HJ bei FAVRE. [S. oben im Anfang des Abschnitts β^{11}).] Pt | HCl (D. 1.014) | Zinkamalgam: 1.0497 Volt. PASCHEN (*Wied. Ann.* **41**, (1890) 59). Pt | HCl (D. 1.113), 1 T. auf 9 T. W.) | Zinkamalgam: 153.7, in konz. NaCl-Lsg. gegen Zn: 134.6. POGGENDORFF (*Pogg.* **70**, (1847) 60). Die EMK. der Kette Zn | $ZnCl_2$ | $PtCl_4$ | Pt nimmt mit Temp.-Erhöhung langsam zu, besonders bei niederen Tempp. A. CROVA (*Compt. rend.* **68**, (1869) 440). EMK. gegen Zinkamalgam in $PtCl_4$: 133. CH. WHEATSTONE (*Phil. Trans.* **133**, (1843) 216; *Pogg.* **62**, (1844) 522). Pt | $PtCl_4$ (1 Aeq. in 1 l, wie auch bei der folgenden Lsg.) | HCl | $ZnCl_2$ | Zn 150.3 (auf elektromotorischem Wege, mit dem Thomson'schen Elektrometer bestimmt) oder 130.6 (galvanometrisch, durch Vergleich mit einem Daniell-Element bestimmt). F. BRAUN (*Wied. Ann.* **16**, (1882) 561). Zinkamalgam in $ZnCl_2$ (0.25 T. in 100 T. W.) gegen Pt in Na_2PtCl_6 (0.25 T. + 100 T. W.) 1.70 Volt. E. F. HERROUN (*Phil. Mag.* [5] **33**, (1892) 516). Pt | HNO_3 | NaCl | Zinkamalgam: 198. JOULE (*Phil. Mag.* [3] 24, (1844) 113). Zn | NaCl ($^1/_{12}$) | HNO_3 (D. 1.33) | Pt: 176.5. POGGENDORFF (*Pogg.* **53**, (1841) 345). Zn in NaCl gegen Pt in Kaliumpentasulfid: 47.0. BUFF (*Ann. Suppl.* **4**, (1865/66) 264). Pt in HCl bzw. KCl bzw. NaCl gegen Zn in verd. H_2SO_4: 137.2 bzw. 150.6 bzw. 149.9. BEETZ (*Pogg.* **90**, (1853) 42). Pt | $PtCl_4$ (1 Aeq. in 1 l, wie auch bei der folgenden Lsg.) | H_2SO_4 | $ZnSO_4$ | Zn: 131.7 (galvanometrisch bestimmt). BRAUN. Platiniertes Ag | verd. H_2SO_4 | NaCl | Zinkamalgam: 68. JOULE. Die EMK. der Kombination Zinkamalgam in verd. H_2SO_4 ($^1/_5$) gegen Pt in $FeCl_3$-Lsg. ist 0.923 (bezogen auf die EMK. eines Grove-Elements (1 T. H_2SO_4 (D. 1.818) auf 5 T. W., die HNO_3 von der D. 1.35) = 1). Die EMK. nimmt bei längerer Schließung sehr ab, wobei sich Fe auf dem Pt abscheidet. [Zahlenangaben für die Abnahme im Original.] A. VON ECCHER (*Pogg.* **129**, (1866) 93). — Pt | KBr (1 T. in 6 T. W.) | Zn: 110.2. POGGENDORFF (*Pogg.* **70**, (1847) 60). Pt | $ZnBr_2$ + Br | $ZnBr_2$ | Zn: 1.781 Volt (bei überschüssigem Br). Die EMK. sinkt bei Verd. Regenerierbar durch Hindurchleiten eines Stroms in entgegengesetzter Richtung. KUGEL (*Elektrot. Z.* **9**, (1888) 116; *Wied. Ann. Beibl.* **14**, (1890) 391). Die EMK. des Elements Pt | Br | H_2SO_4 | Zinkamalgam [Näheres im Original] ist 1.9 Volt; sehr konstant bei größeren Widerständen. J. H. KOOSEN (*Wied. Ann.* **23**, (1884) 348). Vgl. a. KOOSEN (*Wied. Ann.* **32**, (1887) 510). Pt in KBr bzw. NaBr gegen Zn in verd. H_2SO_4: 139.0 bzw. 145.1. BEETZ. Die Kombination Zn | H_2SO_4 | Bromwasser | Pt gibt einen konstanten Strom. H. N. WARREN (*Chem. N.* **62**, (1890) 4). — Ein Element Pt | Jodlösung | Zn gibt eine konstante EMK., für 0.1 %ig. J-Lsg. 1.460 Volt, 0.001 %ig. Lsg. 1.369 Volt, für KJ (frei von J) 1.172 Volt. A. P. LAURIE (*Chem. N.* **71**, (1895) 121). Pt | KJ (1 T. in 4 T. W.) | Zn: 86.4. POGGENDORFF. Pt | KJ | verd. H_2SO_4 | Zn: 102.1. BEETZ. In Zn | ZnJ_2 mit J | Pt ändert sich die EMK. bei 3.870 bis 0.003 g ZnJ_2 in 100 g W. von 0.390 bis 0.894 Volt, bei Zusatz von je 0.014 g J auf 1 ccm bei 3.870 bis 0.118 g ZnJ_2 von 1.075 bis 1.594; bei 0.33 g ZnJ_2 und 0.30 g bis 0.0006 g J auf 1 ccm von 1.287 bis 1.221 Volt. LAURIE (*Proc. Edinb. Soc.* **1884**, **85**, 328; *Wied. Ann. Beibl.* **10**, (1886) 238). — Die EMK. von Pt gegen Zn sinkt in NaOH-Lsg. (23.5 bis 2 und 0%) von 1.342 bis 1.287 und 1.083; in KOH-Lsg. (25 bis 0.2 und 0%) von 1.390 bis 1.282 und 1.083 Volt. B. C. DAMIEN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 289; *Wied. Ann. Beibl.* **10**, (1886) 185). Pt | KOH (1 T. auf 6 T. W.) | Zn: 125.7. POGGENDORFF. Pt | HNO_3 | KOH (1 T. auf 4 T. W.) | Zn: 241 Die Kombination gibt recht konstante Ströme. POGGENDORFF (*Pogg.* 57, (1842) 101). Pt | HNO_3 | KOH | Zinkamalgam: 234; Pt (platiniertes Ag) | verd. H_2SO_4 | KOH | Zinkamalgam: 98. JOULE. — Pt | konz. Na_2CO_3 | Zn: 107.8. POGGENDORFF (*Pogg.* **70**, (1847) 60). — Pt | KCN (D. 1.163) | Zinkamalgam: 0.8110 Volt (inkonstant). PASCHEN (*Wied. Ann.* **41**, (1890) 59). — Pt | $K_2Cr_2O_7$ (4 Vol. der konz. Lsg. und 1 Vol. H_2SO_4) | H_2SO_4 ($^1/_8$) | Zinkamalgam: 1.811 δ. R. B. CLIFTON (*Proc. Roy. Soc.* **26**, 299; *Wied. Ann. Beibl.* **1**, (1877) 566). — Das *Renard-Element* besteht aus Zn | Chlorchromsäure | Pt (platiniertes Ag), das *Gessner-Element* aus Zn | verd.

HCl oder H_2SO_4 | Lsg. von H_2CrO_4 in konz. HNO_3 | Pt (mit Mohr überzogen). WINKELMANN (*Handb. Phys.*, 2. Aufl., IVa, 193). Pt in $K_2Cr_2O_7$ gegen Zinkamalgam in KOH bzw. verd. H_2SO_4: 161 bzw. 102; bei Zugabe von H_2SO_4 zum $K_2Cr_2O_7$: 207 bzw. 161. JOULE. [Weitere Angaben für chromhaltige Elektrolyte s. oben beim Grove-Element.] Pt in PbO_2 mit H_2SO_4 gegen Zinkamalgam in KOH: 277. JOULE. — Pt in MnO_2 mit H_2SO_4 oder HCl gegen Zinkamalgam in KOH: 237. JOULE. — Pt gegen Zn in Petroleum, Terpentinöl, Stearin, geschm. Schellack, Olivenöl, Benzin gibt am Elektrometer Ladungen und bei Verb. mit dem Galvanometer sogar Ströme. Mit abnehmender Oberfläche und zunehmender Entfernung voneinander nehmen die Ladungen ab. RIGHI (*N. Cimento* **14**, (1876) 131; *Accad. di Modena* [3] 2, (1876); vgl. a. *Mem. di Bologna* [4] 8, 749; *Wied. Ann. Beibl.* **12**, (1888) 377). — Ketten von Pt gegen Zn s. a. bei GORE (*Phil. Mag.* [5] **33**, 342; *C.-B.* **1892** II, 442). [S. a. GORE unter β^5.]

β^{12}) *Cadmium* — EMK. von Cd bzw. Cd-Amalgam | KNO_3 | Pt: 0.963 bzw. 0.959 Volt. W. D. BANCROFT (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 294). — Platinschwarz oder -schwamm in Luft | H_2SO_4 der Konzz. $^1/_{10}$, $^1/_{20}$, $^1/_{40}$ | Cd: 1.505, 1.383, 1.356 Volt. A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* **46**, (1889) 372; *Wied. Ann. Beibl.* **14**, (1890) 52); bei nicht angegebener Konz. der Säure 1.425 Volt. MOND u. LANGER (*Elektrot. Z.* **10**, 451; *Wied. Ann. Beibl.* **13**, (1889) 959). [S. a. OBERBECK unter β^{11})]. Cd bzw. Cd-Amalgam | K_2SO_4-Lsg. | Pt: 1.076 bzw. 1.075 Volt. BANCROFT. Die EMK. von Pt gegen Cd-Amalgam (1 T. Cd, 4 T. Hg) in 1%ig. $CuSO_4$-Lsg. nimmt bei wiederholtem Umschmelzen des Amalgams ab. G. GORE (*Phil. Mag.* [5] **30**, 228; *Wied. Ann. Beibl.* **14**, (1890) 1137). — Pt | $PtCl_4$ (1 Aeq. auf 1 l, wie auch bei den folgenden Lsgg.) | HCl | $CdCl_2$ | Cd: 127.5 (auf elektromotorischem Wege mit dem Thomson'schen Elektrometer bestimmt) bzw. 105.4 bis 112.4 (galvanometrisch, durch Vergleich mit einem Daniell-Element bestimmt); Pt | $PtCl_4$ | H_2SO_4 | Cd: 111.3 (galvanometrisch bestimmt). BRAUN. Die EMK. von Cd | KBr-Lsg. verschiedener Konzz. | Pt ist nach BANCROFT:

Konz.	$^1/_{1000}$	$^1/_{500}$	$^1/_{100}$	$^1/_{50}$	$^1/_{10}$	$^1/_5$
Volt	0.893	0.905	0.930	0.943	0.967	0.977

— In Cd | CdJ_2-Lsg. (1%ig) | Pt steigt bei Zusatz von freiem J von 0.00005 bis 0.0032 g auf 1 ccm die EMK. von 1.039 bis 1.087 Volt, beim Umrühren mit der Cd-Platte bis 1.074. Mit wachsendem CdJ_2-Gehalt der Lsgg. von 0.1 bis 81 g in 100 g W. fällt sie von 1.119 bis 1.034; ebenso bei konstantem J-Gehalt von 1.084 bis 0.974. Beim Erwärmen ändert sich die EMK. unregelmäßig (ungefähre Abnahme für 1°: 0.00037 Volt). LAURIE (*J. Chem. Soc.* **49**, (1886) 700; *Phil. Mag.* [5] **21**, (1886) 409; *Wied. Ann. Beibl.* **10**, (1886) 418; **11**, (1887) 52). — Pt | KOH (1 T. auf 6 T. W.) | Cd: 78.8. POGGENDORFF (*Pogg.* **70**, (1847) 60). — Die EMK. von Cd bzw. Cd-Amalgam gegen Pt beträgt in Lsgg. von Kaliumacetat: 0.959 bzw. 0.961, K_2CO_3: 0.741 bzw. 0.743, konz. Oxalsäure: 1.067 bzw. 1.062 Volt. BANCROFT. — EMK. von Cd gegen Pt in W. mit Zusätzen von Säuren, Salzen usw.: GORE (*Phil. Mag.* [5] **30**, 483; *Wied. Ann. Beibl.* **15**, (1890) 117). [S. a. unter β^5).]

β^{13}) *Zinn.* — Pt in HNO_3 gegen Sn-Zn-Legierungen, Sn-Pb-Legierungen, Sn-Amalgame: H. E. ARMSTRONG (*Chem. N.* **53**, 211; *Wied. Ann. Beibl.* **10**, (1886) 506). — EMK. von Pt gegen Sn in HCl 1.005 Volt (während nach der chemischen Rk. nach PELLAT nur 0.054 folgt). ST. PAGLIANI (*Atti di Torino* **25**, 509; *Wied. Ann. Beibl.* **14**, (1890) 1141). Sn | $SnCl_2$ | Pt und Sn bzw. Zinnamalgam | $CrCl_3$ | Pt: A. MAZZUCCHELLI (*Gazz. chim. ital.* **31**, (1901) II, 374; *C.-B.* **1902** I, 91). Zinnamalgam | $CrCl_3$ | Pt: S. SKINNER (*Phil. Mag.* [5] **39** (1895) 444). Sn | $CrCl_2$-Lsg. | Pt: 0.2607 Volt. CASE (*Proc. Roy. Soc.* **40**, 345; *Wied. Ann. Beibl.* **10**, (1886) 629). Pt | konz. Lsg. von Na_2CO_3 | Sn: 84.2. POGGENDORFF.

β^{14}) *Blei.* — Pt | HNO_3 | $Pb(C_2H_3O_2)_2$ | Pb: 92.0 bis 93.7 (galvanometrisch bestimmt). [Andere Elektrolyte im Original.] BRAUN. Pt | $Pb(NO_3)_2$ | PbO_2 | Pt: RAOULT (*Ann. Chim. Phys.* [4] 2, (1864) 371). EMK. von Pt gegen Pb nach 2 Tagen in $Al_2(SO_4)_3$-Lsg. 0.3 Volt, in $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. 0.4 Volt, in $ZnSO_4$-Lsg. 0.5 Volt, in K_2CO_3-Lsg 0.6 Volt. DAMIEN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 289; *Wied. Ann. Beibl.* **10**, (1886) 185). Pb | Na_2SO_4 | H_2CrO_4 | Pt: 0.78 Volt. W. HITTORF (*Z. physik. Chem.* **34**, (1900) 401).

β^{15}) *Eisen.* — Ein um einen Fe-Draht gewickelter Platindraht wird in Säure durch Berühren mit Zn elektronegativ und macht den Fe-Draht passiv. L. SCHÖNN (*Pogg. Ergänz.* **5**, 319; *C.-B.* **1871**, 226). — Fe | HNO_3 | Pt: 0.28 Volt HITTORF (*a. a. O.*, 394). Pt | HNO_3 | KOH (1 T. auf 6 T. W.) | Schmiedeeisen: 139. Die EMK. nimmt nach der Schließung schnell wegen der auftretenden Polarisation ab. POGGENDORFF bei WIEDEMANN (*a. a. O.*, 786). Pt | HNO_3 | KOH | Fe: 169. JOULE (*Phil. Mag.* [3] **24**, (1844) 113). — EMK. von Pt gegen Fe in verd. H_2SO_4 verschiedener Konzz. nach BRANLY (*Ann. Éc. norm.* [2] **2**, (1873) 228):

Konz.	$^1/_{50}$	$^1/_{33 \cdot 3}$	$^1/_{25}$	$^1/_{10}$	$^1/_5$
	91.1	89.1	88.3	83.3	79

Pt gegen Fe in verd. H_2SO_4: 140, Na_2SO_4-Lsg.: 147; platiniertes Ag gegen Fe in verd. H_2SO_4: 17. JOULE. Fe | H_2SO_4 | HNO_3 | Pt: 117.7. POGGENDORFF (*Pogg.* **70**, (1845) 60). Pt in PbO_2 mit H_2SO_4 gegen Fe in KOH: 177. JOULE. — Pt | HCl | Fe bei offener Kette 0.916 bis 1.028 Volt (nach PELLAT ist Fe | Pt = 0.32 bis 0.38). ST. PAGLIANI (*Atti di Torino* 25, 509; *Wied. Ann. Beibl.* **14**, (1890) 1141). Pt | HNO_3 | NaCl | Fe: 146. JOULE. Pt | $PtCl_4$ (1 Aeq. in 1 l, wie auch in der folgenden Lsg.) | H_2SO_4 | $FeSO_4$ | Fe: 98.0 (galvanometrisch bestimmt). BRAUN. Pt | KJ (1 T. in 4 T. W.) | Fe: 42.7. POGGENDORFF. Fe | $NaNO_3$ | H_2CrO_4 | Pt: 1.82 bis 1.84, für frisches Fe 1.81, für in der Bunsenflamme blau angelassenes: 1.764; Fe | $K_2Cr_2O_7$ | H_2CrO_4 | Pt: 0.95; Fe | $NaC_2H_3O_2$ | H_2CrO_4 | Pt: 1.49; Fe | Na_2SO_4 | H_2CrO_4 | Pt: 1.92; Fe | NaOH | H_2CrO_4 | Pt: 1.59; Fe | KCN | H_2CrO_4 | Pt: 1.62 Volt. In neutralen Sulfaten sinkt die Spannung des gegen Pt in H_2CrO_4 geschalteten Fe bei Stromschluß nur wenig. Es bildet sich beständig $FeSO_4$. HITTORF (*a. a. O.*, 388, 392, 393, 395; *C.-B.* **1900** II, 659). Ueber die EMK. der Magnetisierung der Ketten Fe und Fe in H_2SO_4 oder HCl gegen Pt in HNO_3, HCl, H_2SO_4, $FeSO_4$, $FeCl_2$, NH_4Cl s. E. L. NICHOLS u. W. S. FRANKLIN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **35**, (1888) 296).

β[16]) *Nickel.* — Ni | $NaNO_3$ | H_2CrO_4 | Pt: 1.48; Ni | $K_2Cr_2O_7$ | H_2CrO_4 | Pt: 0.85; Ni | $NaC_2H_3O_2$ | H_2CrO_4 | Pt: 1.44; Ni | Na_2SO_4 | H_2CrO_4 | Pt: 1.54 Volt. HITTORF (*a. a. O.*, 396, 397).

β[17]) *Kobalt.* — Co | $NaNO_3$ | H_2CrO_4 | Pt: 1.45; Co | Na_2SO_4 | H_2CrO_4 | Pt: 1.52; Co | $K_2Cr_2O_7$ | H_2CrO_4 | Pt: 0.95; Co | $NaC_2H_3O_2$ | H_2CrO_4 | Pt: 1.52 Volt. HITTORF (*a. a. O.*, 397).

β[18]) *Kupfer.* — Pt | verd. HNO_3 (D. 1.222, 9 T. W.) | Cu: 61.6. POGGENDORFF (*Pogg.* **70**, (1847) 60). S. a. H. E. ARMSTRONG (*Chem. N.* **53**, (1886) 211). — Pt ist gegen Cu in verd. H_2SO_4 negativ. Nach der Kontakttheorie würde nach PELLAT Cu gegen Pt = 0.2 Volt sein; aus den thermischen Rkk. müßte dagegen Cu um —0.669 Volt negativ sein. PAGLIANI. Die Kombination Pt gegen Cu in verd. H_2SO_4 zers. Wasser. TOMMASI (*Compt. rend.* **93**, 638; *C.-B.* **1881**, 737). EMK. von Platinschwarz oder -schwamm in Luft gegen Cu in H mit H_2SO_4 als Verbindungs-Fl. bei den Konzz. $^1/_{10}$, $^1/_{20}$ und $^1/_{40}$ der Säure: 0.780, 0.658 und 0.636 Volt, A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* **46**, (1889) 372; *Wied. Ann. Beibl.* **14**, (1890) 52); bei nicht angegebener Konz. der Säure: 0.70 Volt. MOND u. LANGER (*Elektrot. Z.* **10**, 454; *Wied. Ann. Beibl.* **13**, (1889) 959). Pt | H_2SO_4 (1 T. Säure, D. 1.838, in 49 T. W.) | Cu: 60.4. POGGENDORFF. Ueber die in der Kette Pt | $CuSO_4,5H_2O$ (4 g in 20 g W.) | Cu durch den galvanischen Strom erzeugte Wärme: E. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [3] **9**, (1843) 54). Pt | H_2SO_4($^1/_{10}$) | $CuSO_4$ | Cu: 51. RAOULT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **2**, (1864) 345). Pt | HNO_3 | Na_2SO_4 bzw. verd. H_2SO_4 | Cu: 92 bzw. 91. JOULE (*Phil. Mag.* [3] **24**, (1844) 113). Cu | $CuSO_4$-Lsg. | HNO_3 (D. 1.34) | Pt: 71.1. POGGENDORFF. Cu | verd. H_2SO_4 | rauchende HNO_3 | Pt: 71.2. H. BUFF (*Pogg.* **73**, (1848) 497). Cu | $CuSO_4$ gegen Pt in $Ba(NO_3)_2$: —22, in $Cu(NO_3)_2$: —38, in $AgNO_3$: —44. JOULE. Die EMK. von Pt gegen Cu (bzw. Ag) in $CuSO_4$- (bzw. $AgNO_3$-)Lsg. (nicht in W.) nimmt durch einen Druck von 100 Atmm. um 0.001 bzw. 0.002 Volt zu. BICHAT u. BLONDLOT (*J. Phys.* [2] **2**, (1883) 503; *Wied. Ann. Beibl.* **8**, (1884) 314). Ueber die Aenderung der EMK. durch Druck s. a. KROUCHKOLL (*Compt. rend.* **100**, 1213; *Wied. Ann. Beibl.* **9**, (1885) 687). — Pt | verd. HCl (D. 1.113, 9 T. W.) | Cu: 74.3 mit konz. NaCl-Lsg. statt HCl: 67.3. POGGENDORFF. Kombination Cu | $CuCl_2$ | $PtCl_4$ | Pt 57.4 gleich nach Schließung, 57.2 nach 48 Stunden. STREINTZ (*Ber. Wien. Akad.* [II] **77**, 140; *Wied. Ann. Beibl.* **2**, (1878) 426). Pt | HNO_3 | NaCl | Cu: 116. JOULE. Pt | HCl | $CuSO_4$ | Cu: 7.10 (bezogen auf die EMK. des Grove-Elements = 37.26). BEETZ (*Pogg.* **90**, (1853) 42). Cu in $CuSO_4$ gegen Pt in $PtCl_4$ der Verd. $^1/_5$, $^1/_{20}$ und $^1/_{1000}$: 53, 55, 59; in $BaCl_2$: —24, $CuCl_2$: —39, AgCl: —54. RAOULT. Pt | $PtCl_4$ (1 Aeq. auf 1 l, wie auch in der folgenden Lsg.) | $CuSO_4$ | Cu: 40.3 (galvanometrisch bestimmt). BRAUN. — Pt | KBr (1 T. in 6 T. W.) | Cu: 45.2. POGGENDORFF. — Pt | HNO_3 | KOH | Cu: 120. JOULE. Cu | $CuSO_4$ | KOH($^1/_{10}$) | Pt: —18. RAOULT. — Cu | $CuSO_4$ | $Ba(C_2H_3O_2)_2$ bzw. $Cu(C_2H_3O_2)_2$ bzw. $AgC_2H_3O_2$ | Pt: —19 bzw. —33 bzw. —39. RAOULT. — Pt | konz. Na_2CO_3 | Cu: 90.9. POGGENDORFF. — [S. a. bei β[10]) und OBERBECK unter β[11]).]

β[19]) *Silber.* — Pt in HNO_3 gegen Ag in KOH, NaCl, Na_2SO_4, verd. H_2SO_4: 66, 95, 78, 53. JOULE. Pt | $PtCl_4$ (1 Aeq. auf 1 l, wie auch in der folgenden Lsg.) | HNO_3 | $AgNO_3$ | Ag: 7.3 bis 14 (galvanometrisch bestimmt). F. BRAUN (*Wied. Ann.* **16**, (1882) 561; andere Ketten zwischen Ag und Pt: *Wied. Ann.* **17**, (1882) 628). — EMK. gegen Ag in H_2SO_4 verschiedener Konzz. nach BRANLY (*Ann. Ec. nom.* [2] **2**, (1873) 228):

Konz.	$^1/_{50}$	$^1/_{33 \cdot 3}$	$^1/_{25}$	$^1/_{10}$	$^1/_5$
	27.5	26.4	23.3	25.5	24.8

— Pt | HCl (D. 1.113, 9 T. W.) | Ag: 62.0. [Ketten mit H_2SO_4, KOH, NaCl, KBr, KJ und KCN als Elektrolyt im Original.] POGGENDORFF. — Ag | Na_2SO_4 | H_2CrO_4 | Pt: 0.78 Volt. W. HITTORF (*Z. physik. Chem.* **34**, (1900) 401). — Ag, Ag_2O | n. NaOH | H_2, Pt: 1.170 Volt; Pt, Ag_2O_2, Ag_2O | n. NaOH | Ag_2O, Ag: 0.23 Volt. R. LUTHER u. F. POKORNÝ (*Z. anorg. Chem.* **57**, (1908) 297). Ueber die EMK. der Kette Ag | AgCl | HCl | Halogen-Lsg. | Pt s. LUTHER (*Z. physik. Chem.* **30**, (1899) 628; *C.-B.* **1900** I, 387). [S. a. β^{10}) und BICHAT u. BLONDLOT unter β^{18}).]

β^{20}) *Gold.* — Pt gibt mit Au (nach völliger Depolarisation durch Glühen) in W. keinen Galvanometerausschlag. BECQUEREL (*Compt. rend.* **70**, 1313; *C.-B.* **1870**, 524). — Au | $AgNO_3$($^1/_{10}$) | Pt: 11, Pt | konz. $NaNO_3$ | Au: 20. RAOULT. — Pt | $PtCl_4$ (1 Aeq. auf 1 l, wie auch in der folgenden Lsg.) | $AuCl_3$ | Au: —13.5 bis —16.4 bzw. —20.7 (elektromotorisch mit dem Thomson'schen Elektrometer bzw. galvanometrisch durch Vergleich mit einem Daniell-Element bestimmt). BRAUN.

β^{21}) *Quecksilber.* — EMK. der Kette Pt | HNO_3 | Normalelektrode nach R. IHLE (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 584) [c = Konz. der HNO_3 in Vol.-%, p = Potential der HNO_3 gegen Pt] in Volt [e]:

c	90.46	70.77	58.32	42.39	28.70	17.12
e	0.943	0.879	0.854	0.863	0.827	0.780
p	1.503	1.439	1.414	1.423	1.387	1.340

[S. a. BURCH u. VELEY unter β^{10}).] Pt | verd. H_2SO_4 (1 Gew.-T. Säure, D. 1.838, in 49 T. W.) | Hg: 23.1. POGGENDORFF. EMK. von Pt gegen Hg mit einer dünnen Schicht Hg_2SO_4 und verd. H_2SO_4 darüber 0.67 bis 0.70 δ, nach einigen Stunden 0.753, nach 3 Tagen 0.650, Polarisation gering. Die EMK. des Elements Hg | Hg_2SO_4 | H_2SO_4 | Pt wächst von zuerst 0.09 δ nach mehreren Tagen auf 0.2 δ. Pt in $H_2S_2O_8$ gegen Zinkamalgam in verd. H_2SO_4 (40 %) anfangs 1.75 bis 1.8, später 2.06. RICHARZ (*Z. physik. Chem.* **4** (1889) 18; *Wied. Ann. Beibl.* **14**, (1890) 58). Pt gibt in O_3 enthaltender H_2SO_4 (kombiniert mit der HgCl-Normalelektrode) eine EMK. von 1.34 Volt. R. LUTHER (*Z. Elektrochem.* **8**, (1902) 646). Die EMK. von Hg gegen Pt beträgt in Lsgg. von K_2SO_4: 0.106, KNO_3: 0.092, $KC_2H_3O_2$: 0.063, K_2CO_3: 0.079, konz. Oxalsäure: 0.095 Volt. In $BaCl_2$-Lsgg. der Konzz. m [= g-Mol. in 1 l] beträgt die EMK. von Hg gegen Pt (e in Volt):

m		$^1/_{2000}$	$^1/_{1000}$	$^1/_{200}$	$^1/_{100}$	$^1/_{20}$	$^1/_{10}$
e	gef.	0.158	0.164	0.186	0.193	0.212	0.220
	ber.	0.158	0.166	0.186	0.194	0.213	0.221

Ferner wurden noch die folgenden Kombinationen untersucht (a = Hg | KCl | Pt, in andern Fällen wurden auch, ohne einen Erklärungsgrund, EMKK. gef., die um 0.026 Volt höher waren, b = Hg | KBr | Pt, c = Hg | KJ | Pt):

Konz.	$^1/_{1000}$	$^1/_{500}$	$^1/_{100}$	$^1/_{50}$	$^1/_{10}$	$^1/_5$
a	0.152	0.164	0.190	0.201	0.227	0.238
b	0.233	0.245	0.271	0.283	0.308	0.319
c	0.388	0.400	0.425	0.436	0.463	0.473

[Ber. Zahlen im Original.] Allgemein läßt sich sagen, daß die EMK. nur von dem negativen Ion der Salzlösung abhängt, wenn Pt (oder Hg) die eine Elektrode bildet. Taucht Pt in eine Lsg. eines Halogenids ein, so ändert sich die EMK. mit der Konz. nach den Formeln $dE = \frac{1}{2} RT\, d\log C$ für einen Zerfall des Salzes in 3 Ionen, $dE = \frac{2}{3} RT\, d\log C$ für einen Zerfall in 2 Ionen. W. D. BANCROFT (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 294). EMK. gegen KCl | Hg in Volt: für Pt | $K_2Cr_2O_7$ 0.503, Pt | $NaHSO_3$ 0.102, Pt | $K_4Fe(CN)_6$ 0.033, Pt | HNO_3 0.697, Pt | $FeSO_4$ neutr. 0.075, Pt | $H_2Cr_2O_7$ 0.827. B. NEUMANN (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 228. Mit Schwarz überzogenes Pt | H_2PtCl_6 | KCl | Hg: 0.580 Volt. NEUMANN (*a. a. O.*, 213). — Zwischen Hg in verd. H_2SO_4 und Platinschwamm, der außerdem mit der Luft in Berührung ist („Luftplatte"), kommt ein Strom zustande, durch den sich Hg_2SO_4 bildet. In KCN-Lsg. entsteht das Doppelcyanid. WRIGHT u. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* **43**, (1888) 268). — Die EMK. eines Elements Pt_{H_2} : HCl, aq : HgCl | Hg ist bei Verwendung konzentrierterer Säure ganz inkonstant, da HgCl zum Teil in $HgCl_2$ und Hg zerlegt wird, wodurch immer größere Mengen von Hg-Salz in Lsg. gehen. Die EMK. wechselt bei konzentrierteren Säuren das Vorzeichen. F. DOLEZALEK (*Z. physik. Chem.* **26**, (1898) 332). — Weitere Ketten mit Hg s. bei R. PETERS (*Z. physik. Chem.* **26**, 193; *C.-B.* **1898** II, 321); W. MUTHMANN u. F. FRAUNBERGER (*Ber. Bayr. Akad.* **34**, (1904) 201); E. HEYN u. O. BAUER (*Mitt. Materialpr. Amt* **26**, (1908) 68); FOERSTER (*Z. physik. Chem.* **69**, (1909) 236).

γ) *In flüssigen und erstarrten Schmelzen.* — Pt gibt in geschm. Bleiglätte gegen Zn einen Strom, DAVY (*Phil. Trans.* **116**, (1826) II, 408); in geschm. KNO_3, $KClO_3$, Na_2SO_4, PbJ_2, PbO, Bi_2O_3, Na_3PO_4 gegen Cu einen Strom in derelben Richtung wie in Säuren; in geschm. $AgNO_3$ und AgCl gegen Fe einen entgegengesetzten. FARADAY (*Exp. Res. Ser.* 5, (1833) § 476). — Kombination: Pt (Platintiegel), durch Schmelzen von KOH oder NaOH darauf mit einer Schicht von $Na_2O, 2PtO_2, 6H_2O$ (bzw. der K-Verb.) bedeckt, gegen Kohle in geschm. NaOH bei FABINYI u. FARKAS (*Compt. rend.* **106**, 1597; *Wied. Ann. Beibl.* **12**, (1888) 682). — In geschm. K_2CO_3 ist 695° w. Pt gegen 435° bis 658° w. Cu positiv, negativ, wenn die Temp. beider Metalle 845° beträgt. Die EMK. sinkt im ersteren Falle von 0.444 auf 0.338 Volt, kann aber bis auf 0.811 Volt steigen, in letzterem 0.226 Volt. In geschm. KCl ist 549° w. Pt gegen 31° w. Cu positiv, mit einem Maximum der EMK. von 0.920 Volt. In geschm. KNO_3 bei 630° und in geschm. $KClO_3$ bei 392° sind die EMKK. im allgemeinen sehr gering. TH. ANDREWS (*Z. Elektrochem.* **3**, (1896/97) 118). — In einer Kombination: Pistolenlauf | Glasrohr in diesem | Platinstab in diesem geht ein Strom durch das Glas zum Eisen. BECQUEREL (*Compt. rend.* **38**, (1854) 905). — Pt (abgeleitet) macht von ihm durch Glas getrenntes Hg negativ. WIEDEMANN (*a. a. O.*, I, 726). — Pt gibt in geschm. und dann erstarrten Salzen gegen verschiedene Metalle die folgenden EMKK. in Volt (die Zahlen in ( ) gelten für die bis zum Maximum durch Hindurchleiten eines äußeren Stroms polarisierten Kombinationen): gegen Zn in $PbCl_2$ (amorph): 0.912 (1.65), $PbBr_2$ (amorph) 0.860 (1.65), PbJ_2 (amorph) 0.750 (1.18), AgCl 0.205 (1.23), AgBr 0.193 (1.26), AgJ 0.203 (0.810), $HgCl_2$ 0.09(?), $HgBr_2$ 1.091 (1.26), HgJ_2 0.829 (1.452), ZnS 0.764, Cu_2S 0.012, CuCl 0.725, ZnO 0.196, CoB 0.385, $BaCrO_4$ 0.852, Tl_2S 0.019, Sb_2S_3 0.402; — gegen Pb in $PbCl_2$ (krist.) 0.600, (amorph) 0.580 (0.924), $PbBr_2$ (amorph) 0.592 (1.28), PbJ_2 (krist.) 0.610, (amorph) 0.574 (1.22), AgCl 0.029, $HgBr_2$ 0.238; — gegen Ag in $PbCl_2$ (krist.) 0.396, (amorph) 0.400, $PbBr_2$ (krist.) 0.415, (amorph) 0.405, PbJ_2 (krist.) 0.421, AgBr 0.064, AgJ 0.071(?) (0.676), $HgCl_2$ 0.009(?); — gegen Cu in $PbCl_2$ (krist.) 0.315, (amorph) 0.272, $PbBr_2$ (krist.) 0.326, (amorph) 0.320, PbJ_2 (amorph) 0.249, $CuCl_2$ 0.065). NEGBAUR (*Dissert., Leipzig* **1892**).

g) *Lichtelektrischer Effekt.* — Pt ist in bezug auf die dissoziierende Wrkg. von Strahlen nur gegen solche sehr lichtempfindlich, deren Wellenlänge kleiner als 0.252 μ ist (gemessen durch die hervorgerufene Entladung an einem Elektroskop). G. LE BON (*Compt. rend.* **135**, 32; *C.-B.* **1902** II, 493). — Der lichtelektrische Strom vom Azimut des polarisierten Lichts hat sehr starken Einfluß bei Pt (und Cu). Er ist für unpolarisiertes Licht vom Einfallswinkel nicht ganz unabhängig. Die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen bei Polarisation des Lichtes ist vom Einfallswinkel und Azimut unabhängig. Für beide Hauptlagen des Azimuts besteht innerhalb weniger Prozente eine Proportionalität zwischen der Lichtabsorption und dem photoelektrischen Strom. R. POHL (*Verh. d. physik. Ges.* **11**, 339; *C.-B.* **1909** II, 1314). Fällt ultraviolettes Licht auf ein Platinblättchen (dargestellt durch Zerstäubung auf einem Quarzblättchen), das so dünn (Durchmesser = 10^{-7} cm) ist, daß seine Absorption vernachlässigt werden kann, so ist der von dem austretenden Strahl verursachte photoelektrische Effekt größer als der von dem einfallenden Strahl veranlaßte. Der Unterschied beträgt maximal 17%. O. STUHLMANN (*Phil. Mag.* [6] **20**, 331; *C.-B.* **1910** II, 715). Vgl. a. STUHLMANN (*Phil. Mag.* [6] **22**, (1911) 854; *C.-B.* **1912** I, 468). Für dünne auf Quarz bei niedrigem Druck niedergeschlagene Platinschichten gibt es eine Dicke, für die das Verhältnis Emergenz- zu Inzidenzstromstärke = 1 ist. Diese Schichtdicke ist bei Anwendung derselben Lichtquelle identisch mit der Schichtdicke, für die das Verhältnis von Emergenz- zu Inzidenzgeschwindigkeit = 1 ist. Die Emergenz- und Inzidenzströme haben größere Dissymmetrie als die Geschwindigkeiten. Bei Zunahme der Dicke der Platinschicht erfolgt bei 10^{-7} cm eine plötzliche Zunahme des Photostroms. Für Films, die dünner als 10^{-7} cm sind, ist das Verhältnis von Emergenz- zu Inzidenzstrom konstant. Strahlungen aus dem Funken erzeugen schnellere Elektronen als solche aus dem Bogen. Die Dissymmetrie ist um so ausgeprägter, je schneller die erzeugten Elektronen sind. Durch die Annahme, daß Photoelektronen genügende Energie besitzen, um Pt-Mol. zu ionisieren, wird die plötzliche Zunahme des Photostroms bei der Schichtdicke 10^{-7} cm am besten erklärt. Die Orientierung der Polarisationsebene des Lichts ist ohne Einfluß auf die Dissymmetrie. J. ROBINSON (*Phil. Mag.* [6] **25**, 115; *C.-B.* **1913** I, 681). Photoelektrische Eigenschaften dünner Pt-Schichten: ROBINSON (*Phil. Mag.* [6] **23**, 542; *Physikal. Z.* **13**, 276; *C. B.* **1912** I, 1807). Photoelektrische Wrkgg. untersuchten an Licht der Wellenlängen 25, 23 und 21 (Einheit 10^{-6} cm). O. W. RICHARDSON u. K. T. COMPTON (*Phil. Mag.* [6] **24**, (1912) 137). S. hierzu ferner COMPTON u. RICHARDSON (*Phil. Mag.* [6] **26**, 549; *C.-B.* **1913** II, 1644). Lichtelektrische Unters. von kathodisch niedergeschlagenen Platinschichten: A. PARTZSCH u. W. HALLWACHS (*Ann. Phys.* [4] **41**, (1913) 266). — Aktives Verhalten von Pt in der Flamme und Wrkg. von ultraviolettem Licht: J. G. DAVIDSON (*Physikal. Z.* **8**, 658; *C.-B* **1907** II, 1581). — Initialgeschwindigkeit von Elektronen als Funktion der Wellenlänge beim photoelektrischen Effekt: J. KUNZ (*Phys. Rev.* **31**, (1910) 536). — Ein anodisch in

H_2SO_4 polarisiertes Platinblech stellt eine lichtempfindliche Elektrode dar. EMK. gegen die n. HgCl-Elektrode nach dem Polarisieren im Dunkeln konstant 0.913 Volt, nach Zutritt des Tageslichts in einer halben Stunde 0.956 Volt. Die Lichtempfindlichkeit, die bei längerem Stehen der Elektrode allmählich abnimmt, wird durch längeres Polarisieren (wobei sich die Elektrode mit einer goldgelben Oxydschicht überzieht) erhöht. Nach Abstellung der Belichtung sinkt das Potential viel langsamer, als es im Licht (von dem das blaue Ende des Spektrums am meisten wirkt) steigt. R. Ruer u. E. Scharff (*Nernst-Festschr.*, 395; *C.-B.* **1912** II, 1087). — Veränderung der Oberfläche des Pt in elektromotorischer Beziehung durch Sonnenstrahlen: E. Becquerel (*Traité de l'Electric.* **1840**, VI, 63). Ueber die Wrkg. von Bestrahlung s. a. Hankel (*Ber. Sächs. Ges.* 27, (1875) 399; *Wied. Ann.* **1**, (1877) 402); Pellat (*Compt. rend.* **89**, (1879) 227; *Wied. Ann. Beibl.* **4**, (1880) 65); Grove (*Phil. Mag.* [4] **16**, (1858) 426); Börnstein (*Verh. Ver. Heidelb.* 2, 1; *Wied. Ann. Beibl.* **1**, (1877) 577).

h) *Verschiedenes.* — Resonanzerscheinung und Absorptionsvermögen des Pt für die Energie elektrischer Wellen: V. Bjerknaes (*Wied. Ann.* **47**, (1892) 69). — Beobachtungen an elektrisch polarisierten Platinspiegeln: L. Arons (*Ber. Berl. Akad.* **1890**, 969; *Wied. Ann.* **41**, (1890) 473; *Z. physik. Chem.* **6**, (1890) 287). — Oszillationen eines weißglühenden Platindrahts durch wiederholte Stromunterbrechungen: T. Argyropoulos (*Wied. Ann.* **41**, (1890) 503). — Verhalten einer Platinelektrode bei Stromunterbrechung: Wehnelt (*Wied. Ann.* **68**, (1899) 233). — Allgemeines Theoretisches über das elektrische Verhalten von Pt und seinen Legierungen: C. Barus (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **36**, (1888) 427).

VIc. Chemisches Verhalten. — *Uebersicht*: VIc, 1. Katalytische Wirkungen, S. 129. — VIc, 2. Okklusions- und Absorptionserscheinungen, S. 160. — VIc, 3. Einw. von Reagentien, S. 164.

VIc, 1. Katalytische Wirkungen. — [Vgl. a. Abschnitt VIc, 2.] — *Uebersicht:* A. Allgemeines, S. 129. — B. Katalytische Wirkungen auf anorganische Stoffe. B[1]. Auf Gase, S. 133. — B[2]. Auf Lösungen, S. 140. — B[3]. Auf Schmelzen und feste Stoffe, S. 151. — C. Katalytische Wirkungen auf organische Stoffe, S. 152.

A. *Allgemeines.* — [Zu den hier folgenden Angaben vgl. auf spezielle Fälle Bezügliches bei B. und C.]

a) *Theorie der Platinkatalyse.* α) *Oxydtheorie.* — Bei der Katalyse überzieht sich das Pt bei Ggw. von O mit einer dünnen Schicht eines höheren oder niederen Oxyds. Dieses wird durch H zu Metall reduziert, letzteres wieder durch den vorhandenen O oxydiert usw. De la Rive (*Pogg.* **46**, (1839) 489). Derselbe Forscher hielt auch schon Faraday's Beobachtungen über die Inaktivierung des Platinschwamms durch H_2S, HCl, PH_3, AsH_3, CO, C_2H_4, SO_2 und NH_3 für eine Reduktions-, die Reaktivierung mit konz. HNO_3 für eine Oxydationserscheinung. [Diese und die folgenden Angaben über Anhänger der Oxydtheorie nach L. Wöhler (*Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Pt, Habilitationsschrift, Karlsruhe* **1901**, 23).] S. a. Döbereiner (*Schw.* **34**, (1822) 91). Für eine Oxydation des Metalls hält die Aktivierung des Luft-O durch Pt auch Schönbein (*Verh. Naturf. Ges. Basel* 2, (1858) 35; *Gelehrt. Anz. München* **47**, (1858) 89; *Pogg.* **105**, (1858) 258; *J. prakt. Chem.* **75**, (1856) 107; **89**, (1863) 31 [s. aber die frühere Arbeit desselben Forschers: *Pogg.* **56**, (1842) 145, 235; *Ber. naturf. Ges. Basel* 5, (1843) 21]). In klarer Weise bejahte die Oxydierbarkeit des Pt durch O und die Reduzierbarkeit des entstandenen Prod. durch Wasserstoff M. Traube (*Gesammelte Abhandll., Berlin* **1899**, 95), wobei er eine Spaltbarkeit des O-Mol. durch Pt und Pd annahm. Darin folgten ihm neuerdings Bodländer (*Ueber langsame Verbrennung, Stuttgart* **1899**, 395, 421, 431), Euler (*Z. physik. Chem.* **36**, (1901) 663), F. Haber (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 39; *Z. physik. Chem.* **34**, (1900) 515) und E. Bose (*Z. physik. Chem.* **34**, (1900) 707). Eine Zwischen-B. von wirklichen chemischen Verbb. des Pt mit O (Suboxyde) nimmt auch M. Berthelot (*Compt. rend.* **94**, 1377; *C.-B.* **1882**, 457; *Compt. rend.* **119**, (1894) 834; *C.-B.* **1895** I, 9) [s. a. γ)] an. Ebenso lassen die Unterss. von Mond, Ramsay u. Shields (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 25; **25**, (1898) 657) darauf schließen. Die starke Bindung von Knallgas durch Platinblech nach Verwendung als Anode zeigte Faraday (*Ostwalds Klassiker* **87**, 29 31) und führte die Erscheinung auf oberflächliche Oxydation zurück. Liebig (*Pogg.* **17**, (1829) 102) beobachtete, daß der in der Leere getrocknete Platinschwamm sogar unter Erglühen O aufnimmt. Die elektrische Verstäubung von Platindrähten geht nach Elster u. Geitel (*Wied. Ann.* **31**, (1887) 126; **37**, (1889) 319; **40**, (1890) 181) nur in oxydierenden Gasen vor sich. Nach R. W. Hall (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, (1900) 494) vermindert sich in oxydierenden (nicht in reduzierenden oder indifferenten) Gasen das Gew. des Pt beim Erhitzen, bei gleichzeitiger Platinspiegel-B. an den Wänden. Außer diesen von Wöhler angeführten Forschern wurde die chemische Theorie der Knallgas- und H_2O_2-Katalyse durch Pt vertreten von Fayrley (*J. Chem. Soc.* **31**, (1877) 1, 135); Schöne (*Ann.* **192**, (1878) 285; **193**, (1878) 241); Bayley (*Phil. Mag.* [5] **7**, 126; *J. B.* **1879**,

180); Bodenstein (*Z. physik. Chem.* 29, (1899) 690); Bredig (*Anorgan. Fermente*, 44). — Bei der katalytischen Wrkg. des Pt (als Mohr) handelt es sich (z. B. bei der O-Uebertragung auf H und bei andern katalytischen Zerss.) um eine Bindung von O an das Pt, infolge der leichten Oxydierbarkeit von fein verteiltem Pt (ohne äußere Energiezufuhr) an der Luft und der leichten Abgabe des O an oxydierbare Substanzen. Diese B. der Pt-O-Verb. erfolgt nicht als Neben-Prod., sondern ist für das Eintreten der Katalyse notwendig. Wöhler (*a. a. O.*, 52). Daß die katalytische Wrkg. des Platinmohrs auf der Ggw. von Oxyden des Pt im Mohr beruht, geht daraus hervor, daß sie durch Reduktionsmittel aufgehoben werden kann. So verliert der Mohr durch Einw. vieler organischer Substanzen seine Rk. auf neutrales KJ (die er infolge seines O-Gehalts ausübt), beim Kochen damit auch die auf saures KJ, z. B. durch Stärke. Ebenso erfolgt völlige Reduktion durch Rohrzucker, Oxalsäure, A., Ae., Harnstoff und CS_2. Doch oxydiert sich das Pt schon an der Luft nach einigen Stunden wieder. Auch Kautschuk mit konz. H_2SO_4 macht sofort inaktiv. NH_3 entwickelt beim Kochen mit Platinmohr N. Auch hier wird der inaktivierte Rückstand an der Luft schnell wieder aktiviert. Mit $KHCO_3$ alkal. gemachte H_3AsO_3 wird von Platinmohr, selbst bei Luftabschluß in ziemlich beträchtlicher Menge unter B. von Arsenat oxydiert; nicht nur, wie E. Mulder (*Rev. trav. chim. Pays-Bas* 2, 44; *J. B.* **1883**, 331) angibt, durch direkte Uebertragung des Luftsauerstoffs, sondern unter gleichzeitiger Lsg. von etwas Pt. [Zahlen im Original.] Wöhler (*a. a. O.*, 35). Fein verteiltes reines Pt (Schwamm oder inaktivierter Mohr) amalgamiert sich mit Hg leicht, aktiver Platinmohr dagegen, trotz seiner noch feineren Verteilung nur sehr viel schwerer. Wöhler (*a. a. O.*, 39). Die wirksame Substanz ist im wesentlichen $Pt(OH)_2$. [Vergleich dieser Wrkg. und der des Platinmohrs sowie Erklärung der Verschiedenheiten im Original.] Wöhler (*a. a. O.*, 98). Allgemein erfolgen die katalytische Knallgasvereinigung und die Oxydationen durch Pt im Sinne der Gleichungen: a) $Pt_x + O_2 = Pt_xO_2$; b) $Pt_xO_2 + H_4 = 2H_2O + Pt_x$, oder b$_1$) $Pt_xO_2 + H_2 = Pt_x + H_2O_2$ und b$_2$) $Pt_xO_2 + 2H_2O_2 = Pt_x + 2H_2O + 2O_2$. Gleichung a) erklärt, daß Pt nur bei genügender Oxydationsfähigkeit (also feiner Verteilung) wirkt, und daß bei völligem Mangel an Oxyd die Rk. nur langsame Anfangsgeschwindigkeit zeigt, die Wirksamkeit aber mit der Temp. wächst. Weiter sieht man aus Gleichung a), daß auch PtO wie Mohr reagieren muß, wenn bei gleich feiner Verteilung seine Reduktion zu Metall unter vorhandenen Umständen möglich ist (z. B. durch H und CO bei der katalytischen Knallgasvereinigung). Die Gleichungen gelten nur so lange, bis die Temp. infolge der Rk.-Wärme so hoch gestiegen ist, daß der passive Widerstand des Knallgases und anderer Oxydationssysteme überwunden wird und dann die Rk. von selbst verläuft. [Weitere theoretische Einzelheiten im Original.] Wöhler (*a. a. O.*, 100). Die Mehraufnahme von O durch Platinmohr in der Hitze und die Beständigkeit des O im Pt wird bestätigt. Es wird festgestellt, daß bei der die Katalyse hervorrufenden Oxydation des Pt seine feine Verteilung eine Hauptrolle spielt. HNO_3 oxydiert viel schneller als Luft. C. Engler u. L. Wöhler (*Z. anorg. Chem.* 29, (1902) 5). — Aktives Platinschwarz ist eine sehr labile Verb. von Pt und Sauerstoff. R. Vondráček (*Z. anorg. Chem.* 39, (1904) 38). Die katalytische Wrkg. von Pt beruht nicht allein auf der B. von PtO oder $Pt(OH)_2$, sondern auch auf dem intermediären Auftreten von PtO_2 oder Pt_2O_2 bzw. $PtO(OH)_2$ oder $Pt_2O(OH)_2$. [Einzelheiten im Original.] Engler u. Wöhler (*a. a. O.*, 13). S. a. Wöhler (*a. a. O.*, 102, 108). — Gegen die Oxyd-B. bei der katalytischen Wrkg. ist auf Grund von Verss. über die Einw. von CO und von H auf O bei Ggw. von Pt im Gegensatz zum Verhalten von CO und H gegen PtO, PtO_2 und $Pt(OH)_4$ E. von Meyer (*J. prakt. Chem.* [2] 14, (1876) 124). [Einzelheiten im Original.] Die Verss. beweisen dies nicht. Engler u. Wöhler (*a. a. O.*, 11). Ein Unterschied in der Wirkungsweise von gasförmigem O bei Ggw. von Platinmohr und von chemisch gebundenem O des PtO bei der Oxydation eines CO-H-Gemisches ist nicht vorhanden. [Zahlenangaben im Original.] Wöhler (*a. a. O.*, 74).

β) Okklusionstheorie. — Die Nernst'sche Diffusionstheorie wurde an der Platinkatalyse des H geprüft und bestätigt gef. von H. Heymann (*Z. physik. Chem.* 81, (1912) 204). Bei den katalytischen Vorgängen am Pt handelt es sich um Oberflächenwirkungen, wirkliche Verdichtungen des H und des Sauerstoffs. H. von Helmholtz (*Pogg.* **150**, (1873) 483). Die katalytische Wrkg. des Pt beruht auf seiner Fähigkeit, namentlich in fein verteiltem Zustand, auf seiner

Oberfläche O infolge größerer Löslichkeit des Gases reichlich zu verdichten. Die Kraft, die dieser Verdichtung entspricht, ber. sich für Platinmohr nach DAVY auf etwa 1000 Atm. Druck. FARADAY (*Phil. Trans.* **124**, (1834) 55; *Ann.* **14**, (1835) 1; *Pogg.* **33**, (1834) 151) bei VON MEYER (*a. a. O.*, 125). S. hierzu BREDIG u. FINDLAY bei BREDIG (*Anorganische Fermente*, 92). — Die katalytische Wrkg. des Pt wird durch die hohe Oberflächenkonzentration, wie sie durch die Oberflächenkräfte bewirkt wird, herbeigeführt. H. G. DENHAM (*Z. physik. Chem.* **72**, (1910) 694). Nicht in Löslichkeits-, sondern in Oberflächenspannungswirkungen erblickt die Ursache der erhöhten Konz. [nach Angabe von DENHAM] J. J. THOMSON (*Applic. of Dyn.*, 206, 236). Die Wichtigkeit solcher Oberflächen-Konzz. nehmen [nach DENHAM] auch an SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] **30**, (1895) 37); BODLÄNDER [*Ueb. langsame Verbrennung*, 425, 429); M. BODENSTEIN (*Z. physik. Chem.* **60**, (1907) 1); EULER (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1900**, 267); HENRI (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 790); BAYLISS (*Nature of Enzyme Action* **1908**, 14). — Die katalytische Wrkg. des Pt scheint (beim Platinschwamm) nur in Ggw. eines Elektrolyten aufzutreten und darf nicht durch „Oberflächenwirkung" des Pt erklärt werden. WM. FRENCH (*Chem. N.* **81**, 292; *C.-B.* **1900** II, 162). — Die sogenannte „katalytische Kraft" des Pt besteht darin, daß das Platinschwarz gasförmigen H begierig aufnimmt. B. NEUMANN (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 196). Durch die Fähigkeit des Pt, den Zusammenhang der Atome im O-Mol. zu lockern, wird der O befähigt, H schon bei gewöhnlicher Temp. zu oxydieren. HÜFNER (*J. prakt. Chem.* [2] **10**, (1874) 396, 408). S. dagegen O. LOEW (*J. prakt. Chem.* [2] **11**, (1875) 374).

γ) *Sonstiges.* — Ein Gas, das mit zwei andern unter dem Einfluß von Platinschwamm Verbb. bilden kann, verbindet sich vorzugsweise mit dem, das einen größeren Absorptionskoeffizienten für Pt hat, bei dessen Verdichtung also mehr Wärme frei wird. Diese frei werdende Wärme leitet die Rk. ein. D. TOMMASI (*Rend. Ist. Lombard.* [2] **11**, (1878) 128; *Monit. scient.* **21**, (1879) 866; *Ber.* **11**, (1878) 811). Die energische Oxydations-Wrkg. des mit O beladenen Platinmohrs beruht darauf, daß die Wärmeschwingungen beim Uebergang in das Platinatom eine Modifikation erfahren und den am Pt verdichteten O in einen korrespondierenden Zustand versetzen. O. LOEW (*Ber.* **23**, (1890) 677). Die katalytische Wrkg. von Pt läßt sich wahrscheinlich in mehreren Fällen auf aktive Emanation von Metall zurückführen. G. T. BEILBY (*Chem. N.* **88**, 178; *C.-B.* **1903** II, 1048). An eine Wrkg. der von h. Pt ausgestrahlten Ionen denkt auch P. J. KIRKBY (*Phil. Mag.* [6] **10**, 467; *C.-B.* **1905** II, 1311). [Näheres s. unten bei der Knallgaskatalyse.] Setzt man zur Entscheidung darüber, ob die Katalyse auf einer Art Strahlung oder der B. von Zwischen-Prodd. beruht, Knallgas der Wrkg. von Platinschwarz aus, das sich in Häutchen aus Gelatine, Kollodium oder ganz dünn geblasenem Glase befindet, so erfolgt in den ersten beiden Fällen eine sehr langsame, im letzten keine Wrkg.: das Gas scheint durch die Haut zum Pt zu diffundieren und beim Kontakt zu reagieren. Ebenso spricht für Absorption und nachherige Rk. der Umstand, daß die katalysierte Menge dem jeweiligen Druck proportional ist. B. L. VANZETTI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **17** II, 285; *C.-B.* **1908** II, 1712). — Bei der Katalyse durch Pt spielen die Platinhydride [s. diese] sicherlich eine Rolle. M. BERTHELOT (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1377; *Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, (1883) 536; *Bull. soc. chim.* [2] **39**, (1883) 112). — Daß die Vereinigung von O und A.-Dampf unter geeigneten Umständen nur an der Grenzfläche des glühenden Pt eintritt, wird theoretisch gedeutet von K. FUCHS (*Repert. Physik* **25**, 255; *C.-B.* **1889** II, 176).

b) *Aufhebung der katalytischen Wirkung.* — In H oder CO_2 geglühter Mohr, der bei Rotglut körnig und metallisch grau wird, ist inaktiv und reagiert erst schwach nach dem Wiedererhitzen in O auf 200° bis 300°, oder wenn er in O geglüht und darin erkalten gelassen wurde. Von solchem reaktivierten Pt wird Knallgas, wenn auch langsam und ohne Explosion, vereinigt. Nach der Oxydation mit rauchender HNO_3 unter Luftabschluß reagiert solches Platinpulver, obwohl nicht fein verteilt, stark auf KJ und Knallgas, wie an der Luft oxydierter feiner Platinmohr. WÖHLER (*a. a. O.*, 39). Sehr scharf geglühter Platinschwamm (der kein Oxyd enthält) bringt Knallgas nicht zur Explosion und wirkt anfangs nur sehr schwach auf H_2O_2. Ebenso verhält sich der mit H geglühte oder durch HCl inaktivierte Platinmohr zunächst, während er später sich leicht oxydiert und so wieder wirksam wird. C. ENGLER u. L. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* **29**,

(1902) 6). Die Wirksamkeit des Platinmohrs wird besonders gehindert durch die Ggw. von Chloriden, weil sich dadurch in sauren Fll. leicht ein die O-Absorption hindernder Ueberzug von $PtCl_2$ bildet. O. LOEW (*Ber.* **23**, (1890) 289). Ueber die Giftwirkung von As auf die Platinkatalyse s. E. OPL (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 757). Lähmung der Platinkatalyse durch Gifte: G. BREDIG u. K. IKEDA (*Z. physik. Chem.* **37**, 1; *C.-B.* **1901** I, 1260); R. W. RAUDNITZ (*Z. physik. Chem.* **37**, 551; *C.-B.* **1901** II, 263); G. BREDIG (*Z. physik. Chem.* **38**, 122; *C.-B.* **1901** II, 614). Die Katalyse wird durch HCN verzögert. A. S. LOEVENHART (*Ber.* **39**, 130; *C.-B.* **1906** I, 749). Die giftige Eigenschaft von HCN zeigt sich gegen platiniertes Platinblech 50000 mal schwächer als gegen kolloides Pt. In saurer Lsg. sind Platinbleche widerstandsfähiger gegen Vergiftung als in neutraler. K. JABŁCZYŃSKI (*Z. physik. Chem.* **64**, (1908) 756; *Dissert., Freiburg i. d. Schweiz*, **1908**; *Anz. Akad. Krakau* **1908**, 398; *Abh. Krakauer Akad.* [A] **48**, (1908) 75). Vergiftung der Knallgaskatalyse und der Hydrogenisation von Knallgas mit kolloidem Pt durch HCN, KCN, Hg, HgO (frisch gefälltes und kolloides), CS_2, H_2S, Chloroform, Aceton, Bzl., Acetophenon, Acetonitril: A. SCHWARZ (*Ueber die katalyt. Hydrogenisation ungesätt. Verbb. und über den Einfluß antikatalyt. Stoffe auf den Hydrogenisationsprozeß, Dissert., Erlangen* **1912**, 62). Ueber die Art, wie die Giftwirkung auf die Katalyse des H_2O_2 durch Pt zustande kommen könnte, stellen Hypothesen auf BREDIG u. IKEDA (*a. a. O.*, 64). Die von BREDIG gef. Vergiftungen des Platinsols sind wahrscheinlich durchweg auf chemische Einww. zurückzuführen, so die Vergiftung mit J auf B. von unl. PtJ_4 oder PtJ_2, welche unl. Verbb. jedoch beim Erwärmen mit H reduziert werden, wodurch sich trotz dieser Giftwirkung die katalytische B. von HJ aus J und H mit Pt erklärt. Die meisten Platingifte sind Reduktionsmittel gegenüber dem wirksamen Platinoxyd, sodaß bei dessen geringer Menge auch nur geringe Mengen des Giftes nötig sind; oder sie lösen es auf, wie HCl. Die Platinvergiftung durch KCN ist (nach HÖBER (*Arch. Physiol.* **82**, (1900) 631)) nur an der O-Elektrode, nicht an der Kathode, auffallend. WÖHLER (*a. a. O.*, 107). Die Ursache der Giftwirkung in chem. Einww. sehen auch ENGLER u. WÖHLER (*a. a. O.*, 16).

c) *Vergleich der Platinkatalyse mit Fermentwirkungen.* — C. F. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **89**, (1863) 32, 325; **105**, (1868) 207, 208 Fußnote); BREDIG u. IKEDA (*a. a. O.*, 65); P. BERGELL (*Z. klin. Mediz.* **57**, 381; *C.-B.* **1905** II, 1310); TH. BOKORNY (*C.-B. Bakteriol.* [II] **21**, 193; *C.-B.* **1908** II, 217); H. MOUTON (*Ann. Inst. Pasteur* **14**, 571; *C.-B.* **1900** II, 1052); BREDIG u. F. SOMMER (*Z. physik. Chem.* **70**, 34; *C.-B.* **1910** I, 1103). [S. a. die Angaben am Schluß von Abschnitt B², a, δ).]

d) *Verschiedenes.* — Katalyse (Verbrennung unter Einfluß von Platinschwamm usw): T. L. PHIPSON (*La force catalytique ou études sur les phénomènes de contact, Haarlem* **1858**; *Verh. d. Maatsch. Wet. Haarlem* **14**, (1861) 1). — Die katalytische Wrkg. der kolloiden mit protalbin- und lysalbinsaurem Na dargestellten Metalle ist am stärksten beim Os, dann folgt Pd und zuletzt Platin. KALLE & Co. (*D. R.-P.* 157172 (1903)). Bei der katalytischen Einw. auf die Reduktion von Nitrobenzol durch H zu Anilinchlorhydrat ist, wenn man von gleichen Vol.-Mengen der kolloiden Hydrosole ausgeht, sowohl Pt wie auch Ir dem Pd an Aktivierungsvermögen überlegen. Bei Zugrundelegung gleicher Gewichtsmengen aber wirkt Pd am stärksten, dann folgt Pt und zuletzt Ir. [S. a. bei den einzelnen Metallen und die Zahlen und Kurven im Original.] C. PAAL u. J. GERUM (*Ber.* **40**, (1907) 2219). — Man muß bei Platinschwarz (und ähnlich bei allen Platinmetallen in fein verteiltem Zustand) streng zwei Formen unterscheiden: O enthaltendes und von O freies. Die Wrkgg. des Schwarz sind primär oxydierend. Sekundär kann, wenn reduktionsfähige Substanzen anwesend sind, auch ihre Reduktion durch von O freies Pt eintreten. R. VONDRÁČEK (*Z. anorg. Chem.* **39**, (1904) 39). Beschleunigt werden durch Pt die folgenden Rkk.: $NH_3 + O$, $SO_2 + O$, $KMnO_4 + NH_3$ [hierzu und zu den 3 folgenden Rkk. s. a. C. F. SCHÖNBEIN (*Abh. Bayr. Akad.* **8**, (1857) 37; *Pogg.* **105**, (1858) 258)], $H_2CrO_4 + KJ$, HJO_3 + Indigo, $HClO_3$ + Indigo. Ferner wird bei Ggw. von Platinschwarz $KClO_3$ durch Kochen mit W. und A. bzw. Glukose reduziert (ohne Platinschwarz nicht). Auch die Rk. zwischen $KClO_3$ und $FeCl_2$ verläuft bei Ggw. von Platinschwarz fast augenblicklich. VONDRÁČEK (*a. a. O.*, 38). Mehrere „neue" Rkk. des Platinschwamms gab an F. KUHLMANN (*Compt. rend.* **7**, (1838) 1107; *Am. J. sci.* (*Sill.*) **37**, (1839) 198; *Dingl.* **73**, (1839) 60). S. hierzu MUSLER (*Compt. rend.* **7**, (1838) 1162). Nach BREDIG durch Zerstäubung dargestellte Platinlösung wirkt bei einer Reihe von Rkk. (Bläuung von KJ-Stärkekleister durch Luftsauerstoff, Oxydation von verd. NH_3-Lsg. durch $KMnO_4$, Zerstörung von Indigo-Lsg. durch mit ihr vermischte verd. $HClO_3$,

Bleichung des Indigo durch H_2O_2, Zerfall von Hypochloriten zu Chloriden und O, Entw. von H durch eine Lsg. von Chromochlorid, Knallgas-Vereinigung bei gewöhnlicher Temp.) wie Platinmohr. G. Bredig u. R. Müller von Berneck (*Z. physik. Chem.* **31**, (1899) 265). Die katalytische Wrkg. von mit schwachen Strömen (4 bis 6 Amp.) dargestellten kolloiden Pt-Lsgg. ist bei gleicher Pt-Konz. beträchtlich größer als die mit starken Strömen (8 bis 12 Amp.) erhaltener: Schon bei 1 g-At. Pt in 100000 bis 50000 l ist in neutraler Lsg. eine sehr kräftige Einw. auf H_2O_2 wahrzunehmen. Die Wrkg. der Lsg. ist (nach geringer Aenderung in den ersten Tagen) mehrere Wochen genügend konstant. Bredig u. Ikeda (*a. a. O.*, 2). Die Erhöhung der katalytischen Aktivität des Pt durch Platinieren beruht nicht allein auf der Vergrößerung seiner Oberfläche. Jabłczyński (*a. a. O.*, 751). — Oxydation von NH_3 durch O mit Hilfe von Platinschwamm als Vorlesungsvers.: A. Valentini (*Gazz. chim. ital.* **14**, 214; *J. B.* **1884**, 312). Veranschaulichung verschiedener Typen von katalytischen Wrkgg. unter Verw. von Platin: A. A. Noyes u. G. V. Sammet (*Z. physik. Chem.* **41**, 11; *C.-B.* **1902** II, 181). — Apparat zur Unters. von Kontakt-Wrkgg. mittels Platinspirale: A. Trillat (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, 797; *C.-B.* **1902** II, 673).

B. *Katalytische Wirkungen auf anorganische Stoffe.* B[1]. *Auf Gase.* a) *Ozon.* — Einbringen von platiniertem Asbest in eine Ozonisationsröhre scheint die Ozonisation etwas zu begünstigen. Von Babo (*Ann. Suppl.* **2**, (1862/63) 297). Am positiven Ende eines elektrisch glühenden Platindrahts beobachtet man Ozongeruch. Van der Willigen (*Pogg.* **98**, (1856) 511). S. hierzu auch Le Roux (*Compt. rend.* **50**, (1860) 691); J. Elster u. H. Geitel (*Wied. Ann.* **39**, 321; *C.-B.* **1890** I, 850). Nach E. Saint-Edme (*Compt. rend.* **52**, (1861) 408) bildet sich dabei ein höheres N-Oxyd. — Ozon wird durch Platinschwamm zerstört. Williamson (*Ann.* **54**, (1845) 127). Katalytische Zers. von Ozon durch „Platinmohr" s. a. bei Schönbein (*J. prakt. Chem.* **98**, (1866) 85). Ozon verwandelt sich durch Ueberleiten über Pt, ohne daß das Metall dabei an Gew. zunimmt, in O. Man kann annehmen, daß diese Wrkg. durch den gewöhnlich vom Platinschwarz gebundenen O erfolgt, der durch das Pt etwas „dislociert", das heißt dessen Mol. etwas in die At. getrennt ist, und so das Ozon zerstört. Vielleicht erfolgt die Rk. auch durch H_2O_2, das aus H und O bei Ggw. von Platinschwarz gebildet sein könnte. E. Mulder u. H. G. L. van der Meulen (*Mededels. Akad. Amsterdam* **18**, (1883) 170; *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **1**, (1882) 167; *Ber.* **16**, (1883) 386; *Bull. soc. chim.* [2] **42**, (1884) 242). — [S. a. bei Lösungen.]

b) *Knallgas.* — Die Konstante der Rk. $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ ist bei katalytischer Einw. von Platindrahtnetz: 0.55. E. Orloff (*J. russ. phys. Ges.* **40**, (1908) 1596; *C.-B.* **1909** I, 899). — Aus Platinhydroxyd bei gewöhnlicher Temp. durch Reduktion mit H erhaltener *Platinmohr* zers. in dieselbe Röhre gebrachtes Knallgas sofort lebhaft zu Wasser. W. Müller (*Pogg.* **136**, (1869) 63). In Berührung mit sauerstoffhaltigem Platinschwarz verwandelt H den O nur in den Partien in W., mit denen er zuerst in Berührung kommt, wobei der übrige H an die Stelle des verschwundenen O tritt. Dieselbe Erscheinung in genau umgekehrter Reihenfolge tritt ein bei Einw. von O auf wasserstoffhaltiges Schwarz. Es können also H und O gleichzeitig in demselben Präparat nebeneinander vorhanden sein, ohne W. zu bilden. L. Mond, W. Ramsay u. J. Shields (*Z. physik. Chem.* **25**, (1898) 672). Fein verteiltes Pt ist allein, das heißt ohne Mitwirkung von H_2O oder anderen Elektrolyten, nicht imstande, H und O bei gewöhnlicher Temp. zu vereinigen. Wm. French (*Chem. N.* **81**, 292; *C.-B.* **1900** II, 162). — Einw. von *Platinschwamm* auf Knallgas: J. Field (*Pharm. J.* 8, 381; *Pharm. C.-B.* **1849**, 381). — Bei Berührung von Knallgas mit *kolloider Platinlösung* findet wirkliche Vereinigung der Bestandteile des Gases zu W. statt, ohne daß B. von H_2O_2 und von Ozon nachgewiesen werden kann. Die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge Knallgas ist direkt proportional der abs. Menge des Pt. Der Temp.-Koeffizient ist sehr klein und wird bei höheren Tempp. negativ. Die Einw. von brennenden oder beschleunigenden Stoffen ist, soweit untersucht, parallel derjenigen auf die H_2O_2-Katalyse durch kolloides Pt. [Ausführliche Zahlenangaben und Kurven im Original.] C. Ernst (*Z. physik. Chem.* **37**, (1901) 484).

Schon von 0.0001 g kolloidem Pt an wird die Vereinigung von H und O beschleunigt. Die Schnelligkeit ist abhängig von der Menge des Pt. Das Maximum der Vereinigung wird erreicht bei normaler Zus. des Knallgases. Weder H noch O im Ueberschuß beschleunigen. [Zahlen im Original.] SCHWARZ (*Dissert.*, 21). — *Kompaktes* hinreichend reines Pt katalysiert Knallgas schon bei Zimmer-Temp. mit einer wegen ihrer Größe eben noch meßbaren Geschwindigkeit. Dabei bildet sich bei gleicher Temp. des Pt und seiner Umgebung ein Beschlag von fl. H_2O auf dem Pt. Die Geschwindigkeit der Rk. läßt sich unter diesen Bedingungen ungefähr durch eine Gleichung erster Ordnung darstellen. Vielleicht ist die Lösungsgeschwindigkeit des O (in Ausnahmefällen des H) in dieser Wasserhaut der gemessene Vorgang, dem die Verbrennung der gelösten Gase am oder im Pt dann mit einer nahezu unendlich großen Geschwindigkeit folgt. Ist das Pt wärmer als seine Umgebung und bleibt es demzufolge trocken, so wird die Geschwindigkeit ganz außerordentlich erhöht. Die nun bedeutend komplizierteren Erscheinungen lassen sich am besten durch die Annahme erklären, daß die gemessene Geschwindigkeit die der Lsg. von O im Pt ist, und daß diesem Vorgang wieder eine sehr schnelle Vereinigung der Gase im Pt folgt. Dabei wird die Form der Rk.-Kurve (wieder eine Gleichung erster Ordnung) durch die Gegenströmung des vom Pt wegdiffundierenden W.-Dampfes sehr stark modifiziert. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von Konz. und Temp. ist sehr gering. Durch Vergiftung mit J (Verss. mit H_2S und Nitrobenzol lieferten keine reproduzierbaren Ergebnisse) sinkt die Geschwindigkeit, und die Rk.-Kurve nähert sich mit steigender Vergiftung immer mehr einer solchen erster Ordnung. Die Frage, worauf das Wesen der katalytischen Beschleunigung im Pt zurückzuführen ist, läßt sich auf Grund der Messungen nicht beantworten. [Ausführliche Zahlenangaben im Original.] M. BODENSTEIN (z. T. mit MITTASCH) (*Z. physik. Chem.* **46**, (1903) 775). — Die kathodische Reduktion von O am blanken Pt wird, in Uebereinstimmung mit der Fähigkeit des mit H beladenen Pt, die Vereinigung von H mit O stark zu katalysieren, durch Beladung der Elektrode mit H beschleunigt. O. SACKUR (*Z. physik. Chem.* **54**, 641; *C.-B.* **1906** I, 1221). — *Temperatur*: Platinschwamm wirkt bei sehr niedrigen Tempp. auf Knallgas nicht. A. SCHROTTER (*Compt. rend.* **20**, (1845) 193; *Pogg.* **64**, (1845) 471). Die Anfangstemp. der katalytischen Wirksamkeit von Pt auf die Vereinigung von Knallgas liegt für Blech und platiniertes Blech bei 180° bis 190°, für Schwamm unterhalb Zimmertemperatur. A. BERLINER (*Dissert.*; *Wied. Ann.* **35**, (1888) 791; *Ber.* **22**, 125; *J. Chem. Soc.* **56**, 206; *C.-B.* **1889** I, 7). Die Anwesenheit von Platinschwarz verleiht O und H so starke Rk.-Fähigkeit, daß sie sich noch bei —190° zu W. vereinigen. A. VON HEMPTINNE (*Bull. Acad. Belg.* [3] **36**, (1898) 155; *Z. physik. Chem.* **27**, (1898) 436). — Ein elektrisch erhitzter dünner Platindraht ruft auch bei niedrigen *Drucken* eine Vereinigung von H und O hervor. Die Wrkg. tritt beim allmählichen Erwärmen plötzlich auf und verschwindet ebenso plötzlich beim Abkühlen. Mit einem 20 cm langen und 0.112 mm dicken Draht tritt die Druckänderung (die die beginnende Vereinigung anzeigt) bereits bei etwa 275° (unabhängig vom Druck) ein bei Drucken von 40 bis 2 mm Hg. Wird der Vers. kurz nach erfolgter Abkühlung wiederholt, so ist die Temp.-Grenze etwas niedriger. (Ein erhitzter Ag-Draht ruft keine Veränderung hervor.) Die katalytische Wrkg. des Pt ist in diesem Falle eine Folge der Ionisation (erhitztes Pt sendet von 160° an negative Ionen aus) und der ihr folgenden Dissoziation der Moleküle. P. J. KIRKBY (*Phil. Mag.* [6] **10**, 467; *C.-B.* **1905** II, 1311). — Platinschwamm ruft in Abwesenheit von *Licht* keine Vereinigung von sorgfältig getrocknetem Knallgas hervor. Nach der Berührung mit Platinschwamm bewirkt auch Feuchtigkeitszusatz keine Explosion mehr. FRENCH (*Proc. Chem. Soc.* **13**, (1896/97) 52; *C.-B.* **1897** I, 675). — Ueber die Vereinigung von H und O in Berührung mit h. Pt s. a. W. A. BONE u. R. V. WHEELER (*Trans. Roy. Soc.* **206**, (1906) 1; *Proc. Roy. Soc.* [A] 77, 146; *C.-B.* **1906** I, 898). — Vergleich der katalytischen Kraft der Elemente für die Knallgasvereinigung: O. SACKUR (*Z. Elektrochem.* **12**,

637; *C.-B.* **1906** II, 1034). — Vermöge der katalytischen Wrkg. der Pt-Elektrode vereinigt sich vielleicht ein Teil des bei der Wechselstromelektrolyse gebildeten Knallgases sofort wieder zu Wasser. G. MANEUVRIER u. J. CHAPPUIS (*Compt. rend.* **106**, 1719; *C.-B.* **1888**, 1050). S. hierzu E. DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] **38**, 75; *C.-B.* **1888**, 1262). Wiedervereinigung von durch h. Platindraht zers. W.-Dampf infolge der katalytischen Wrkg. des Pt wurde angenommen, konnte jedoch experimentell nicht nachgewiesen werden von A. HOLT (*Phil. Mag.* [6] **13**, 630; *C.-B.* **1907** II, 11). — *Gifte*: Pt katalysiert Knallgas nur, wenn es sehr sauber ist. Die Wrkg. wird stark gehemmt durch Aethylen, CO, H_2S, PH_3, CS_2, Ae. und Benzol. FARADAY bei W. OSTWALD (*Berührungswirkung, Dekanatsprogramm Leipzig* **1897**, 29). Giftwirkung von CO und CH_4 auf die Knallgaskatalyse: HENRY (*Ann.* **23**, (1837) 140). Vermindert, ja vernichtet wird durch H_2S auch die Wrkg. einer kolloiden Platinlösung, G. BREDIG u. R. MÜLLER VON BERNECK (*Z. physik. Chem.* **31**, (1899) 268); noch in einer Verd. des H_2S von $^1/_{345000}$ Mol. auf 1 Liter. BREDIG u. MÜLLER VON BERNECK (*a. a. O.*, 325). S. a. BREDIG u. K. IKEDA (*Z. physik. Chem.* **37**, (1901) 7) und ERNST (*a. a. O.*, 483). Ueber die Aufhebung der Wrkg. des Mohrs bei der Knallgaskatalyse s. a. R. BÖTTGER (*Schw.* **63**, (1831) 372). Bei einer Knallgaskette vergiftet KCN das Platinblech der O-Elektrode, während es an der H-Elektrode unwirksam ist. Ebenso verhält sich Hydroxylamin. $(NH_4)_2S$ und CS_2 wirken an beiden Elektroden giftig. $HgCl_2$ erniedrigt das Potential der O-Elektrode nur wenig, das der H-Elektrode dagegen sehr stark. Wahrscheinlich beruht die Gift-Wrkg. auf der B. eines komplexen Platinsalzes. R. HÖBER (*Arch. Physiol.* **82**, (1900) 631; *C.-B.* **1901** I, 7). — *Theorie:* Die Knallgaskatalyse durch blankes Pt kann durch abwechselnde Oxydation und Reduktion des Pt nicht erklärt werden. R. RUER (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 679). Ferner s. zur Theorie der Knallgaskatalyse F. HOPPE-SEYLER (*Ber.* 22, 2215; *C.-B.* **1889** II, 840); A. STOCK u. O. GUTTMANN (*Ber.* **37**, 901; *C.-B.* **1904** I, 988); M. BODENSTEIN (*Ber.* **37**, 1361; *Z. physik. Chem.* **47**, 52; *C.-B.* **1904** I, 1324). — Von älteren Angaben über die Knallgaskatalyse seien hier noch erwähnt: ANONYMUS (*Phil. Mag.* **65**, (1825) 158); W. C. HENRY (*Phil. Mag.* [3] **9**, (1836) 324; *Ann.* **23**, (1837) 140); H. HESS. (*Mém. Acad. Pétersb.* [6] **1**, (1831) 587; *Göttinger Gelehrt. Anzeig.* **1833**, 139; *Pharm. C.-B.* **1833**, 379).

c) *Ammoniak.* — *Bildung*: Beim Leiten eines Gemisches von reinem N (aus NH_4NO_2) und H über Platinschwamm bei niedriger Rotglut bildet sich NH_3; in einem Falle 0.0144 g in $2^1/_2$ Stunde. G. S. JOHNSON (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 128, 130; *Chem. N.* **43**, (1881) 42). Vgl. dagegen L. T. WRIGHT (*J. Chem. Soc.* **39**, 357; *Chem. N.* **43**, 244; *C.-B.* **1881**, 402), der fand, daß sich NH_3 nur aus H und Stickoxyd (nicht aber aus N) unter obigen Bedingungen bildet. S. hierzu F. KUHLMANN (*Compt. rend.* **9**, (1839) 496; *J. prakt. Chem.* **19**, (1840) 50). Replik von JOHNSON (*Chem. N.* **43**, 288; *C.-B.* **1881**, 519). Mit Pt imprägnierter Meerschaum ruft keine Vereinigung von N und H zu NH_3 hervor. L. BRUNEL u. P. WOOG (*Compt. rend.* **145**, (1907) 922; *C.-B.* **1908** I, 209). Ueber B. von NH_3 an der Luft s. a. L. WÖHLER (*Ber.* **36**, (1903) 3475) und LOEW (*Ber.* **23**, (1890) 1443). Platinasbest verwenden zur katalytischen Darst. von NH_3 und Verbb. des NH_3 aus N-O-Verbb. und H oder Gemischen von H mit CO enthaltenden Gasen oder geeigneten Kohlenwasserstoffen bei höherer Temp. *Elektrochemische Werke* (*D. R.-P.* 238137 (1910); *C.-B.* **1911** II, 1078). — Anwendung von Platinfolie als Katalysator bei der Best. des Gleichgewichts: $2NH_3 \rightleftarrows N_2 + 3H_2$ bei W. NERNST u. F. JOST (*Z. Elektrochem.* **13**, (1907) 521). — *Oxydation:* Platinmohr verliert in NH_3 seine Zündkraft, vermutlich infolge eines Oxydationsvorganges. W. DÖBEREINER (*Ann.* **1**, (1832) 29). Schwamm bewirkt bei 193° in einem Gemische von gleichen Mengen NH_3 und O eine langsame B. von Wasser. W. HENRY (*Ann. Phil.* **25**, (1825) 424). Schwarz läßt sich mittels NH_3 von O befreien. L. MOND, W. RAMSAY u. J. SHIELDS (*Z. physik. Chem.* 25, (1898) 657). Die Oxydation von NH_3 durch O im Kontakt geht nach der Gleichung $xNH_3 + yO_2 = xH_2O + 2NH_2 + wNO$ vor sich. A. A. NOYES u. G. V. SAMMET (*Z. physik. Chem.* **41**, (1902) 15). Man kann Stickoxyde dadurch gewinnen, daß man ein Gemenge von NH_3 und Luft über Platinschwarz leitet. W. OSTWALD (*Engl. P.* 698 (1902); *Chem. Ztg.* **27**, (1903) *Rep.*, 457). NH_3 wird beim schnellen Leiten über einen Platindraht bei 800° zu etwa 8% zers., G. T. BEILBY u. G. G. HENDERSON (*J. Chem. Soc.* **79**, (1901) 1254); gibt beim Leiten mit W.-Dämpfen über eine dunkelrotglühende Platinspirale

NH_4NO_2, NH_4NO_3 und etwas freien Stickstoff. A. TRILLAT (*Compt. rend.* **136**, 54; *C.-B.* **1903** I, 438). Bei Anwendung von Pt und Pt-Asbest als Kontaktsubstanz erhält man aus NH_3 durch Oxydation durch den O der Luft 75 bis über 80 % des NH_3 als N-O-Verbb. Als ihr erstes Prod. wurde NO festgestellt, das jedoch in den meisten Fällen sogleich zu N_2O_3 (etwa 80 bis 90 % der gesamten Oxydationsprodukte) oxydiert wird. Der Rest ist N_2O_5. Danach scheint die gewinnbringende Darst. von HNO_3 aus NH_3 zunächst nicht möglich, wohl aber die von HNO_2. Das Temp.-Optimum der Rk. scheint bei Tageslicht eben sichtbare Rotglut zu sein. Bei höherer Temp. fällt die Ausbeute. O. SCHMIDT u. R. BÖCKER (*Ber.* **39**, 1366; *C.-B.* **1906** I, 1864). In einem Gemisch von NH_3 und Luft erfolgt Oxydation des NH_3 durch die katalytische Wrkg. eines Platindrahts erst von 310° an, steigt aber dann mit steigender Temperatur. D. MENEGHINI (*Gazz. chim. ital.* **42**, I, 126; *C.-B.* **1912** I, 1281). Beim Erhitzen von NH_3 mit Luft bei Ggw. von Pt als Katalsyator lassen sich 80 bis 90 % zu HNO_3 und N_2O_3 oxydieren, am günstigsten bei 600°. W. REINDERS u. A. CATS (*Chem. Weekbl.* **9** 47; *C.-B.* **1912** I, 708). Oxydation von NH_3 durch den O der Luft bei Ggw. von Pt als Vorlesungsvers.: A. KLAGES (*Chem. Ztg.* 22, 449; *C.-B.* **1898** II, 253); K. KRAUT (*Ann.* **136**, (1865) 69; *Ber.* **20**, 1113; *C.-B.* **1887**, 838). — Stark erhitzter platinierter Bimsstein als Katalysator zur Darst. von *Cyanwasserstoff* aus NH_3 und flüchtigen oder gasförmigen C-Verbb.: H. CH. WOLTERECK (*D. R.-P.* 151130 (1903); *C.-B.* **1904** I, 1306).

d) *Stickstoffoxyde.* — *Bildung:* Beim Ueberleiten von gereinigter Luft über erhitztes Pt, -Draht (bei 280° bis 350°, nach etwa 1½ stündigem Erhitzen verliert sich die Wrkg.), -Schwamm (beginnt gegen 250°, steigt bei 300°, wird über 350° schwächer, nach 3 bis 4 Stunden gleich Null) oder -Schwarz (beginnt bei 180°, ist bei 250° maximal, wird von 300° an schwach), tritt N_2O_3 auf. Alle Arten Pt erlangen die katalytische Fähigkeit nach einiger Zeit wieder zurück. L. ILOSVAY DE N. ILOSVA (*Soc. hongroise sci. nat., 12. Oktober* **1889**; *Bull. soc. chim.* [3] **2**, (1889) 734; *C.-B.* **1890** I, 153). Diese Angabe, ebenso wie die der B. von Spuren von Nitrit aus Luft und Alkali bei Ggw. von Platinschwarz nach LOEW (*Ber.* **23**, (1890) 1443) wurde bestätigt von L. WÖHLER (*Ber.* **36**, (1903) 3479). Platinschwamm als Kontaktsubstanz verbessert bei der elektrischen Gewinnung von Salpetersäure aus der Luft die Ausbeute. D. R. LOVEJOY (*Am. P.* 829872 (1901)). Mit Platinkontaktsubstanzen gewinnt man oxydische N-Verbb. aus HCN und O bei 500° bis 600°. O. DIEFFENBACH u. W. MOLDENHAUER (*Am. P.* 914813 (1908); *Chem. Ztg.* **33**, (1909) *Rep.*, 219). Kontakt-Wrkg. des Pt bei der Darst. von N-Oxyden: K. KAISER (*Am. P.* 987375 (1910); *Chem. Ztg.* **35**, (1911) *Rep.*, 248). [S. a. bei Verwendung.] — *Zersetzung:* NO wird beim Ueberleiten über glühendes Pt in N und N_2O_3 zerlegt. GAY-LUSSAC bei F. EMICH (*Monatsh.* **13**, 78; *Ber.* **25**, (1892) *Ref.*, 365). Die Zers. beginnt bei 520°. Es treten dabei N, O und N_2O_4 auf. BERTHELOT bei EMICH. Eine vollständige Spaltung in N und O wird erst bei einer nahe dem Schmp. des Pt liegenden Temp. erzielt, EMICH; unter 550°, der Zers.-Temp., nicht. P. SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* **114**, 1429; *C.-B.* **1892** II, 202). Pt wirkt auf die Zers. von NO_2 und von NO stark ein, mit steigender Temp. weniger. [Einzelheiten im Original.] K. JELLINEK (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 276). — Die *Reduktion durch H* zu NH_2OH erfolgt in Ggw. von Platinschwarz bei 115° bis 120°. Daneben bilden sich NH_3 und H_2O. Herrscht diese Rk. vor, so wird das Pt glühend. A. JOUVE (*Compt. rend.* **128**, 435; *C.-B.* **1899** I, 659). Es bildet sich N_2O und H_2O, bei H-Ueberschuß NH_2OH, NH_3 und H_2O (sehr schnell verlaufend). NO wird durch CO zu N_2O oder N reduziert, ebenso durch NH_3. Ebenso wird N_2O durch H, CO oder NH_3 reduziert. S. COOKE (*Proc. Phil. Soc. Glasgow* **18**, (1887) 285; *Chem. N.* 58, (1888) 103; *Z. physik. Chem.* **3**, (1889) 239). Platinmohr als Kontakt bei der Rk. $2NO + 5H_2O = 2NH_3 + 2H_2O$: WESTDEUTSCHE THOMASPHOSPHAT-WERKE G. M. B. H. (*D. R.-P.* 157287 (1901); *C.-B.* **1905** I, 196).

Ueber die B. von NH_3 aus H und Stickstoffoxyden durch Platinschwamm s. die Angaben unter c.)

e) *Bildung von SO_3 aus SO_2.* — Platinschwamm oder -Schwarz (Platinasbest) bildet aus SO_2 und Luft bzw. O durch Kontaktwirkung SO_3. CL. WINKLER (*Dingl.* **218**, 128; *C.-B.* **1875**, 755). Diese Rk. erwähnt schon C. F. SCHÖNBEIN (*Pogg.* **67**, (1846) 233). Der erste, der die katalytische Wrkg. des Pt zur Darst. von SO_3 aus SO_2 benutzte, war P. PHILLIPS JR. (*Engl. P.* 6096 (1831); *Schw.* **65**, (1832) 443; *J. techn. Chem.* **14**, (1832) 330). Bestätigt wurden seine Angaben von J. W. DÖBEREINER (*Pogg.* **24**, (1832) 603; *Ann.* **2**, (1832) 343) und MAGNUS (*Pogg.* **24**, (1832) 610). Bei der Rk. wird bei 700° (und bei höheren Tempp.) O durch das Pt absorbiert. Wahrscheinlich erfolgt dabei eine Verb. des Pt mit dem O, und zwar eine Verb. anderer Art wie die von L. WÖHLER (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 748) gef., da hier die B. bei viel höherer Temp. als dort die Zers. erfolgt. Jedenfalls befindet sich der O dabei in einem andern Zustande wie im Platinmohr. H wirkt auf dieses oxydierte Pt nicht. Die Farbe des Pt ist etwas dunkler als vor der O-Aufnahme. K. VON KÖPPEN (*Bildungsgeschwindigkeit u. Dissoc. von SO_3 bei Anwesenheit von Pt, Dissert., Braunschweig [Techn. Hochschule]* (*Halle a. S.*) **1903**, 46). Beim Vergleich der katalytischen Wrkg. von Pt als Metall, PtO und PtO_2 auf die B. von SO_3 aus SO_2 und O zeigt sich, daß bei gleichen Mengen Pt in annähernd gleicher Verteilung bei derselben Temp. und ähnlicher Geschwindigkeit des Gasgemisches das PtO zu Anfang nur etwa $^1/_5$ der Wrkg. des Metalls zeigt. Die Wrkg. des Metalls bleibt ziemlich konstant, die des PtO aber verbessert sich allmählich wesentlich, bis die Wrkg. des Metalls ziemlich erreicht ist; und zwar erfolgt die Verbesserung der Wrkg. in demselben Maße, wie das PtO durch das Kontaktgemisch zu Pt reduziert wird. Die Wrkg. von PtO_2 ist noch geringer als die von PtO. Auch sie steigert sich (freilich viel langsamer) durch allmähliche Reduktion zu Metall. Die katalytische Wrkg. kann also in diesem Falle auf der Zwischenbildung von PtO oder PtO_2 nicht beruhen (beides sind Pseudokatalysatoren und wirken erst nach erfolgten Umwandlungen im Laufe des Prozesses), vielmehr wird es wohl ein endothermes Oxyd, ein Peroxyd, sein, das als wirksames Zwischenprodukt auftritt. [Zahlenangaben und Einzelheiten im Original.] Vergleicht man die verschiedenen Platinmetalle miteinander, so besteht ein Zusammenhang zwischen Oxydierbarkeit und katalytischer Maximalwirkung auf die B. von SO_3 aus SO_2 und O beim Pt, Pd und Ir nicht einmal in der Reihenfolge beider Eigenschaften: Das Maximum des katalytischen Vermögens des Pt liegt bei 400°, des Pd bei 700°, oberhalb und unterhalb stark abfallend, des Ir zwischen 550° und 600°, sodaß, während die Oxydbeständigkeit in der Reihe Pt $\rightarrow$ Pd $\rightarrow$ Ir wächst, die Temp. des katalytischen Maximums nach Pt $\rightarrow$ Ir $\rightarrow$ Pd ansteigt. L. WÖHLER, A. FOSS u. W. PLÜDDEMANN (*Ber.* **39**, (1906) 3539). — Die Geschwindigkeit der Vereinigung von SO_2 und O an blankem Pt ist (bis zu sehr kleinen Beträgen der Gase) unabhängig von der Konz. des O, proportional der Konz. des SO_2 und umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der des SO_3. Daraus wird die theoretische Folgerung gezogen, daß die Geschwindigkeit, mit der die Gase, nachdem sie einmal an das Pt gelangt sind, reagieren, sehr groß ist, daß sie aber, um dorthin zu kommen, eine Schicht von absorbiertem SO_3 passieren müssen, und daß die Geschwindigkeit, mit der das langsamere SO_2 durch diese Schicht diffundiert, maßgebend für die gemessene Rk.-Geschwindigkeit ist. Bei großem SO_2-Ueberschuß diffundiert der O langsamer, und dessen Diffusionsgeschwindigkeit ist dann das Maßgebende. Der Einfluß fremder Gase (CO_2, N) und der Temp.-Koeffizient passen in den Rahmen der Theorie. M. BODENSTEIN u. C. G. FINK (*Z. physik. Chem.* **60**, (1907) 45). [Ausführliche Zahlenangaben und viele Einzelheiten im Original.] Nach dieser Theorie verliefen auch die Verss. von G. BODLÄNDER u. K. KÖPPEN (*Z. Elektrochem.* **9**, 559; *C.-B.* **1903** II, 531). Ueber das Gleichgewicht von $SO_2 \rightarrow SO_3$ bei Ggw. von Platinschwamm s. a. M. BODENSTEIN u. W. POHL (*Z. Elektrochem.* **11**, 373; *C.-B.* **1905** II, 201). — SO_2 und O vereinigen sich durch die katalytische Wrkg. von h. platiniertem Bimsstein umso weniger, je vollständiger die Feuchtigkeit ausgeschlossen ist. Bei ihrer völligen Abwesenheit dürfte überhaupt keine Rk. erfolgen. E. J. RUSSEL u. N. SMITH (*J. Chem. Soc.* **77**, (1900) 348). — Die Temp. der maximalen Umwandlung steigt umso mehr, je ärmer die Kontaktssubstanz an Pt ist, wobei gleichzeitig der Prozentsatz des umgewandelten Gases

sinkt. RAYNAUD u. PIERRON (*Engl. P.* 16254 (1900)). — Platinasbest ist andern Katalysatoren beim SO_2-Kontaktprozeß darum überlegen, weil er bereits bei verhältnismäßig niederer Temp., wo die Zers. von SO_3 noch wenig in Betracht kommt, stark beschleunigend wirkt. A. SKRABAL (*Oesterr. Chem. Ztg.* **6**, (1903) 533; *C.-B.* **1904** I, 246). — *Gifte*: Platinmohr als Katalysator bei der Darst. von SO_3 ist gegen minimale Giftmengen sehr stark empfindlich. VON KÖPPEN (*Dissert.*, 17). So wird die Wrkg. von Platinblech durch Phosgen völlig verhindert. BODENSTEIN u. FINK (*a. a. O.*, 35). Das Pt wird leicht durch As vergiftet, das sich anscheinend in Form nicht flüchtiger O-Verbb. an das Pt anlagert. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS u. BRÜNING (*D. R.-P.* 135887 (1902); *C.-B.* **1902**, II, 1228). Polemik über die Giftwirkung des As: BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1902; **19**, 334; *C.-B.* **1906** I, 408, 1050); F. WINTELER (*Z. angew. Chem.* **18**, 1655; **19**, 237; *C.-B.* **1905** II, 1516; **1906** I, 1058); A.-G. FÜR ZINKINDUSTRIE VORM. WILHELM GRILLO (*Chem. Ztg.* **30**, 268; *C.-B.* **1906** I, 1804). Einfluß der Verunreinigungen der Röstgase auf die Kontaktmasse: CH. L. REESE (*J. Soc. Chem. Ind.* **22**, 351; *C.-B.* **1903** I, 1448). — *Reaktivierung* unwirksam gewordener Pt-Kontaktmasse durch Beimengung von flüchtigen Halogenverbb. (HCl, NH_4Cl, S_2Cl_2, Sulfurylchlorid, Phosgen, halogensubstituierten Kohlenwasserstoffen, wie Aethylenbromid, Monochlorbenzol, Trichlortoluolen, gechlorten Naphthalinen, Säurechloriden usw.) zum Röstgasstrom: BAD. ANILIN- U. SODAFABRIK (*D. R.-P.* 142895 (1902); *C.-B.* **1903** II, 168). Man setzt sie bei höherer Temp. der Einw. eines trocknen SO_2-Stroms [Näheres im Original] aus. BAD. ANILIN- U. SODAFABRIK (*D. R.-P.* 148196 (1902); *C.-B.* **1904** I, 410). Weitere Angaben zur Reaktivierung: REESE; FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS UND BRÜNING (*D. R.-P.* 135887 (1902); *C.-B.* **1902** II, 1228); A.-G. FÜR ZINKINDUSTRIE VORM. WILHELM GRILLO u. SCHRÖDER (*D. R.-P.* 102244 (1898); 115333 (1899)). — *Kontaktmassenträger*: Als Träger für Platinmohr als Kontaktsubstanz bei der Darst. von SO_3 erwies sich Asbest als ungeeignet [Näheres im Original] und hat sich wohl auch in der Großindustrie nicht bewährt. Vorgeschlagen wurden in verschiedenen Patenten als Unterlage: Alkalisulfate, Sulfate der alkal. Erden, Phosphate, Oxyde des Fe, Cu und Cr. Geeignet erscheint auch Quarz. [Ueber die Anwendung von blankem Platindrahtnetz s. das Original.] VON KÖPPEN (*Dissert.*, 16). Die katalytische Wrkg. des Pt wird durch als Unterlagen benutzte Oxyde (Pyritabbrand, Cr_2O_3, CuO) erhöht. BAD. ANILIN- U. SODAFABRIK (*D. R.-P.* 140353 (1901); *C.-B.* **1903** I, 940). Als Kontaktmasse ist Platinasbest geeignet. E. HÄNISCH u. M. SCHRÖDER (*Engl. P.* 9188 (1887); *D. R.-P.* 42215 (1887); *C.-B.* **1887**, 1419; **1888**, 650). Darst. der Schröder'schen Pt-Kontaktmasse: G. C. STONE (*J. Soc. Chem. Ind.* **22**, 350; *C.-B.* **1903** I, 1447). Platinasbest wurde schon angewendet von JULLION (*Engl. P.* 11425 (1846)) und von TORNTHWAITE (*Engl. P.* 188 (1854)). Asbest oder Bimsstein als Träger der Kontaktmasse empfahl auch CL. WINKLER (*D. R.-P.* 4566 (1878); *C.-B.* **1879**, 736). Mit Platinlösung getränkter Bimsstein: PIRIA bei R. KNIETSCH (*Ber.* **34**, (1901) 4069). Mit $PtCl_4$ imprägnierter und dann auf Rotglut erhitzter Thon: A. TRUEMANN (*Engl. P.* 982 (1854)). Thonkörper auch bei CHEM. FABRIK VORM. GOLDENBERG, GEROMONT & Co. (*D. R.-P.* 119279 (1899); *C.-B.* **1901** I, 805). Endlich s. noch die Vorschläge für Träger: A.-G. FÜR ZINKINDUSTRIE (*Engl. P.* 25158 (1898); 10412 (1901)); NEUENDORF (*D. R.-P.* 127846 (1899)); BAD. ANILIN- U. SODAFABRIK (*Engl. P.* 15950 (1898); 17034 (1900); 6828 (1901)); RAYNAUD u. PIERRON; EFRÉM (*Engl. P.* 14339 (1899)); CHEM. FABRIK VORM. GOLDENBERG, GEROMONT & Co. (*Engl. P.* 618 (1900)). — *Geschichte* des Kontaktverfahrens: KNIETSCH; F. WINTELER (*Z. angew. Chem.* **18**, 1512, 1654; *C.-B.* **1905** II, 1294, 1516). Polemik dagegen: R. MESSEL (*Z. angew. Chem.* **19**, 238; *C.-B.* **1906** I, 1058). Bericht über das Verf. von WINTELER: R. MESSEL u. W. SQUIRE (*Chem. N.* **33**, 177; *C.-B.* **1876**, 568). — Ersatz des Pt als Kontaktmittel durch Vanadin-Verbb.: E. HAËN (*D. R.-P.* 128616 (1900); *C.-B.* **1902** I, 608).

f) *Halogenwasserstoffe*. — *Fluor*: Bei Berührung mit Pt wirkt HFl schnell auf Nb ein, ohne Pt beim Erwärmen nur träge. W. VON BOLTON (*Z. Elektrochem.* **13**, (1907) 145). — *Chlor*: Unter der katalytischen Einw. von mäßig erwärmtem Platinblech [Apparatur im Original] verbindet sich H-Cl-Knallgas, wenn es unter dünneren oder dickeren (mindestens 10 cm dicken) Schichten von konz. Alaun-Lsg. dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt wird, ohne Explosion zu HCl. P. PEROTTI (*Lycealprogramm von Cagliari*) bei H. SCHIFF (*Ber.* **11**, (1878) 1691). Mit Platinschwamm belegter Asbest (oder anderweitiger poröser Körper) zers. darüber geleitetes HCl-Gas: Darst. von Chlor. W. WELDON (*Engl. P.* 2170 (1871); *Ber.* **5**, (1872) 341). Pt zers. bei 550° HCl nicht. M. BERTHELOT (*Compt. rend.* **87**, (1878) 623; *Ann. Chim. Phys.* [5] **16**, (1879) 433; *J. Pharm. Chim.* [4] **28**, (1878) 521; *Bull.*

soc. chim. [2] **31**, (1879) 302). Die Dissoziation von HCl ist bei Ggw. von Pt schon bei 800° bis 1100° (gegen 1500° ohne katalytische Mitwrkg.) merklich. M. G. LEVI u. O. GARAVINI (*Gazz. chim. ital.* **41** I, 756; *C.-B.* **1911** II, 1632). — *Jod*: Beim Leiten über erhitzten Platinasbest verbinden sich H und Jod. M. BODENSTEIN u. V. MEYER (*Ber.* **26**, 1146; *C.-B.* **1893** II, 9).

g) *Kohlenoxyde.* — Pt spaltet CO nicht. J. L. BELL (*Chem. N.* **23**, (1871) 268). Pyrogenetische Oxydation von CO und H durch Kontaktwirkung des Pt [Zahlen im Original]: G. ORLOFF (*Ber.* **42**, (1909) 895). Platinmohr oxydiert bei Ggw. von O unter sehr heftiger Anfangs-Rk. mehr H als CO. Durch äußere Temp.-Steigerung wird die Rk. heftiger, ebenso durch die Ggw. einer größeren Menge O. Je höher ferner die Temp. ist, desto mehr H_2O bildet sich und desto weniger CO_2 wird gefunden. In H stark geglühter Mohr reagiert, wie auf Knallgas, auch auf CO-Gasgemisch nicht; auf letzteres frisch bereiteter Platinschwamm ebenfalls so gut wie nicht. [Zahlenangaben im Original.] L. WÖHLER (*Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Pt, Habilitationsschrift, Karlsruhe* **1901**, 64). Bei Ggw. eines glühenden Drahts wird ein Gemenge von trocknem CO und O völlig verbrannt, H. B. DIXON (*Chem. N.* **51**, 309; *C.-B.* **1885**, 577); ebenso CN im Gemenge mit O zu CO_2. DIXON (*Chem. N.* **53**, 164; *J. Chem. Soc.* **49**, 384; *C.-B.* **1886**, 423). Pt oxydiert auch in wasserstofffreiem Zustande CO bei Ggw. von W. und O zu CO_2. Dabei entsteht auch H_2O_2. Beim Schütteln von Pt als Blech oder Draht mit H, Luft und W. entsteht reichlich H_2O_2. M. TRAUBE (*Ber.* **15**, (1882) 2854, s. a. 2325 [vorläufige Mitteilung]; *Dingl.* **247**, (1883) 95). Die Ggw. von CO in Gemischen von H und O hebt die Wirksamkeit des Pt nicht auf, sondern schwächt sie nur ab. Je stärker der Gehalt an CO ist, desto langsamer gelangt der vorhandene O zur Tätigkeit. Zuerst oxydiert der O vorwiegend das CO zu CO_2. Größere Mengen vereinigen sich erst dann mit dem O, wenn das CO bis auf geringe Mengen verbrannt ist. Das Mengenverhältnis der oxydierten Gase ändert sich sprungweise, sodaß die in bestimmten Zeiträumen entstehenden Mengen H_2O und CO_2 (also auch die ihnen entsprechenden Mengen H und CO) in einfachen mol. Verhältnissen zueinander stehen. Verhältnismäßig mehr H als CO nimmt an der Oxydation teil, wenn die Einw. des Pt bei erhöhter Temp. erfolgt. [Zahlreiche Einzelheiten im Original.] E. VON MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] **13**, (1876) 148, 154 [I]). H kann seine Verbindungsfähigkeit mit O bei Ggw. von Pt vollständig einbüßen, wenn CO beigemengt ist. FARADAY bei E. VON MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] **10**, (1874) 301). Theorie der katalytischen Wrkg. von Pt auf die Rk. CO + O bei VON MEYER (I, 155). An h. Draht wird aus N_2O und CO Stickstoff und CO_2 gebildet. G. O. KEMP (*John Hopkins Univ. Circular* **14**, 116; *Chem. N.* **71**, 108; *C.-B.* **1895** I, 759). Wrkg. von glühendem Platindraht bei der Einw. von W.-Dampf auf CO: J. COQUILLION (*Compt. rend.* **88**, 1204; *C.-B.* **1879**, 483). — Pt zers. bei Weißglut CO_2, MORREN (*Compt. rend.* **70**, (1870) 991); beeinflußt (als Elektrodenmaterial) die Dissoziation von CO_2 in der Hochspannungsflamme katalytisch stark. W. MUTHMANN u. A. SCHAIDHAUF (*Z. Elektrochem.* **17**, (1911) 499). Fein verteiltes Pt bewirkt unterhalb 420° keine Reduktion von CO und CO_2 durch H zu Methan. P. SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* **134**, 689; *C.-B.* **1902** I, 974). Ueber die katalytische Zers. von CO_2 und H_2O durch h. Pt-Draht s. a. J. LANGMUIR (*J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 1357; *C.-B.* **1907** I, 6). — Auf 800° erhitzter Platinschwamm dient als Katalysator für die B. von $(NH_4)_2CO_3$ aus Acetylen und Stickoxyd. O. ANGELUCCI (*Gazz. chim. ital.* **36**, (1906) II, 517; *C.-B.* **1907** I, 213). — Das in Flammengasen herrschende Gleichgewicht wird durch Einführung von Pt verschoben. Ein Le Chatelier-Pyrometer zeigt in der Flamme des Bunsenbrenners gänzlich verschiedene

Tempp. an, wenn es ohne Schutzhülle, in einer Quarzröhre, in einer mit einer Platinröhre, mit einem Platindrahtnetz oder mit einer Platinspirale umgebenen Quarzröhre in die Flamme gebracht wird. A. BAJKOFF (*J. russ. phys. Ges.* 37, 156; *C.-B.* **1905** I, 1357).

B[2]. *Auf Lösungen.* a) *Wasserstoffperoxyd.* — Die Zers. von H_2O_2 durch Berührung mit Pt wurde schon von THENARD beobachtet. C. F. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 78, 1859, 88). — α) *Wirkung der verschiedenen Arten Platin.* — Unter 60° hat *blank poliertes* Pt keine Wrkg. auf H_2O_2. Zeigt das Pt kleine Kratzer, so erfolgt an diesen Stellen schon bei 12° eine Entw. von Gas, die bei Erhöhung der Temp. stärker und anhaltend wird. W. SPRING (*Z. anorg. Chem.* **10**. (1895) 166; *Bull. Acad. Belg.* [3] **30**. (1895) 32). Blech oder Draht bildet beim Schütteln mit H, Luft und W. sofort reichlich H_2O_2. TRAUBE. H_2O_2 wird durch blankes Platinblech nur sehr langsam zersetzt. J. TELETOFF (*Katalytische Rk.-Geschwindigkeit in heterogenen Systemen, Dissert., Heidelberg* **1906**; *J. russ. phys. Ges.* **39**, (1907) 1358; *C.-B.* **1908** I, 793). Die Zers. von H_2O_2 nur durch Kontakt-Wrkg. des Pt erfolgt sehr langsam. Bei Stromdurchgang ist sie sehr bedeutend. S. TANATAR (*Ber.* **36**, 199; *C.-B.* **1903** I, 431). Die katalytische Einw. von blankem Pt auf H_2O_2 leidet während dessen kathodischer B. sehr. Hohes Kathodenpotential inaktiviert die katalytische Kraft stärker als tiefes. Das elektrolytisch entstandene H_2O_2 selbst verursacht die Erscheinung, sodaß also kathodische Polarisation nur dann inaktivierend wirkt, wenn sie die B. von H_2O_2 verursachen kann. Auf fein verteiltes Pt findet diese Einw. des H_2O_2 nicht statt. Das inaktivierte Pt vermag, wenn man es stark anodisch polarisiert oder der Wrkg. eines starken Oxydationsmittels ($KMnO_4$) aussetzt, wieder H_2O_2 unter sichtbarer Entw. von O zu zers., allerdings nicht so lebhaft wie in frisch geglühtem Zustande. Es bildet sich also wahrscheinlich ein Platinoxyd, das dieselbe charakteristische Gruppe O_2 enthält wie H_2O_2. Dieses („antozonide“ nach SCHÖNBEIN's Ausdruck) Platinoxyd müßte durch starke Oxydation wieder zers. werden und dabei müßte eines der normalen Oxyde des Pt entstehen. K. BORNEMANN (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 676). Ueber die Zers. von elektrolytisch gebildetem H_2O_2 an Platinelektroden s. a. F. HABER u. S. GRINDBERG (*Z. anorg. Chem.* 18, 37; *Jahrb. Elektrochem.* 5, (1898) 199). Die Grenze der elektrolytischen B. von H_2O_2 an Pt-Draht als Kathode liegt bei 0.029 %. TRAUBE (*Ber. Berl. Akad.* **1887**, 1041; *C.-B.* **1888**, 217). Eine mit O beladene Pt-Elektrode übt auf B. und noch mehr auf Zers. des H_2O_2 eine größere katalytische Wrkg. aus als eine von O freie. BORNEMANN (*Z. anorg. Chem.* **34**. 1; *C.-B.* **1903** I, 615). Kritik dieser Verss. bei RICHARZ (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 75). B. von H_2O_2 an Platinelektroden auch bei A. VON BAYER u. VILLINGER (*Ber.* **34**, (1901) 853).

Die Zersetzungsgeschwindigkeit von H_2O_2 an *platiniertem Platin* beträgt bei 18.8° und 200 Rührerumdrehungen in der Minute [t = Zeit in Minuten, V = Vol. der Lsg. in ccm, c = Anzahl ccm einer etwa n/40. $KMnO_4$-Lsg., die zur Titration von 5 ccm H_2O_2-Lsg. verbraucht wurde, k (Geschwindigkeitskonstante) $\frac{2.3\,V}{O\,t}\log\frac{a}{a-x}$, wo O die Oberfläche des Pt in qcm, t die Zeit in Sekunden, a bzw. a-x die Konzz. des H_2O_2 zur Zeit Null und zur Zeit t sind]:

t	0		6		10		17		22		20	
V	210		205		200		195		190		185	
c	58.51		57.27		55.15		51.46		47.15		43.42	
k		0.00305		0.00314		0.00329		0.00314		0.00312		0.00308

t	25		24		26		30		33
V	180		175		170		165		160
c	39.18		35.51		31.89		28.05		24.29
k		0.00299		0.00292		0.00294		0.00291	

Bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten wurden für k die Mittelwerte bei 18° gef.: bei R = 200 : 0.00312, R = 300 : 0.00406, R = 400 : 0.00455,

R = 500 : 0.00516. H. HEYMANN (*Z. physik. Chem.* **81**. (1912) 211). Die Zers. des H_2O_2 an platiniertem Pt verläuft bei konstanter Temp., konstanter Pt-Oberfläche, konstantem Fl.-Vol. und konstanter Rührgeschwindigkeit nach dem Reaktionsgesetz erster Ordnung. Das Pt ist dabei (ebenso wie kolloides) vergiftbar und wird durch Behandlung mit h. konz. H_2SO_4 wieder wirksam gemacht. Durch Alkali-Zusatz wird die Zers.-Geschwindigkeit des H_2O_2 beeinflußt (ebenso wie bei organischen und anorganischen Fermenten). Kleine Alkalimengen beschleunigen (mit einem Maximum). Die Ordnung der Rk. bleibt unverändert (Gegensatz zu kolloidem Pt). Zusatz von Essigsäure verzögert. Die Zers.-Geschwindigkeit ist direkt proportional der Platinoberfläche und umgekehrt proportional dem Vol. der Lsg., ferner annähernd proportional der $^2/_3$ Potenz der Rührgeschwindigkeit. Sie fällt mit zunehmendem Abstand des Rührers vom katalysierenden Bleche. Der Temp.-Koeffizient der Zers.-Geschwindigkeit beträgt von 25° bis 55° 2.8 % auf 1°. Vergrößerung der Zähigkeit des Mediums verzögert die Zers.-Geschwindigkeit, jedoch viel schwächer als bei der Katalyse mit kolloidem Pt. Aus den Verss. folgt, daß die katalytische Zers. des H_2O_2 durch Platinblech auf einen Diffusionsvorgang, der sich in der das feste Pt umgebenden Fl.-Schicht abspielt, zurückzuführen ist. Die Dicke der adhärierenden Schicht wird ber. zu δ = 0.014 mm, während aus analogen Verss. von HENRI (*Z. Elektrochem* **11**. (1905) 790; *C.-B.* **1906** I. 7) δ = 0.065 mm folgt. Von Ir freies Platinblech liefert dieselbe Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten, zeigt jedoch eine sehr wechselnde Aktivität. TELETOFF. Durch anodische Vorpolarisation wird die Zers.-Geschwindigkeit des H_2O_2 an platiniertem Pt herabgesetzt, WEIGERT (*Z. physik. Chem.* **60**, (1907) 541); HEYMANN; und zwar umso mehr, je stärker man vorpolarisiert. Nach kurzer Zeit, wenn die Polarisation verschwunden ist, ist auch die Zersetzungsgeschwindigkeit wieder normal. An grauem Pt erhält man ähnliche Ergebnisse; doch fällt hier nach dem Aufhören der Polarisation die Zersetzungsgeschwindigkeit. HEYMANN.

Mohr und Schwamm: Platinmohr, der durch einen H- und darauf durch einen CO_2-Strom von absorbiertem O befreit worden ist, bewirkt in einer H_2O_2-Lsg. anfangs keine Entw. von O, während gewöhnlicher, der an der Luft gelegen hat, diese sofort lebhaft hervorruft. Erst nach 3 Minuten wird die Zers. durch beide Proben gleichartig. Nach dieser Zeit hat der anfangs reduzierte Platinmohr sich mit einem Teil des entwickelten O gesättigt und dadurch seine ursprüngliche Wirkungsfähigkeit wieder erlangt. H. EULER (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **57**, 267; *Wied. Ann. Beibl.* **24**, (1900) 949). Aktiver Platinschwamm zers. H_2O_2 weit schwächer als Platinmohr, der es stürmisch zers. In H oder in CO_2 scharf geglühter Schwamm und Mohr, oder durch sd. A. von Oxyd befreiter Mohr zers. eine $^1/_2$ %ige H_2O_2-Lsg. anfangs kaum, nur äußerst schwach; erst nach mehreren Sekunden wird die Wrkg. stärker, und zwar um so schneller, je feiner verteilt das Pt ist; auch durch Erhitzen wird die Wrkg. erhöht. Mit HCl oder SO_2 inaktivierter Mohr wirkt auf H_2O_2 zwar ebenfalls nur sehr langsam, aber doch heftiger als Schwamm oder gar geglühter Mohr. Während bei der katalytischen Einw. in der Kälte keine durch Glühverlust sehr merkliche Veränderung im O-Gehalt des Pt eintritt, erfolgt beim Erwärmen des H_2O_2 mit dem Mohr bis zum Sieden sowohl in alkal. wie in schwefelsaurer Lsg. völlige Reduktion, indem sich das Pt körnig und schwer (nach dem Trocknen inaktiv gegen Diphenylamin und KJ) aus der klaren Fl. absetzt. L. WÖHLER (*Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Pt, Habilitationsschrift, Karlsruhe* **1901**, 79, 80).

Kolloide Platinlösung (nach BREDIG) katalysiert H_2O_2 in alkal. Lsg. äußerst heftig, ist aber auch in saurer Lsg. stark wirksam. G. BREDIG u. R. MÜLLER VON BERNECK (*Z. physik. Chem.* **31**, (1899) 265). Das Pt beschleunigt noch in einer Verd. von 1 g-At. in ungefähr 70 Millionen l die H_2O_2-Zers. merklich. Die Zers. ist, bei konstanter Menge und konstantem Zustande des katalysierenden Pt in neutraler und saurer Lsg., eine monomolekulare Rk., die eine charakteristische Kurve mit Maximum zeigt, wie sie auch bei der Katalyse des H_2O_2 durch

organische Fermente gef. wurde. Die Pt-Fl. ändert, freiwillig langsam, schneller bei gewissen Zusätzen [vgl. die Einzelheiten im Original] und beim Erwärmen ihren Zustand und damit die katalytische Wirksamkeit. Durch Elektrolyte wird ihr kolloider Zustand und damit auch die Aktivität (in häufig zeitlich und meßbar langsamem Verlaufe) beeinflußt. Mit der Konz. des Pt nimmt die Katalyse schnell (jedoch nicht proportional) zu. Bei Verd. mit W. erhält man für die Geschwindigkeit eine einfache Exponentialfunktion der Pt-Konz., die jedoch bei Elektrolytzusatz ungültig wird. Solange die freiwillige Zustandsänderung des Pt während der Katalyse langsam im Verhältnis zu dieser verläuft, gilt für die Temp.-Funktion der katalysierten Geschwindigkeit die Gleichung von Arrhenius. Doch vermindert Pt, namentlich bei Ggw. von Elektrolyten, bei höherer Temp. seine Wirksamkeit erheblich und merklich schnell, sodaß man wahrscheinlich bei höherer Temp. nach genügend langer Vorwärmung ein ähnliches Temp.-Optimum erreicht, wie es für organische Ferment-Lsgg. charakteristisch ist. Das Licht hat keinen erheblichen Einfluß auf die Platinkatalyse des H_2O_2. [Ueber die Inaktivierung des Pt bei der H_2O_2-Zers. siehe unter β). Wegen der zahlreichen Zahlenangaben und weiteren Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.] Bredig u. Müller von Berneck (*a. a. O.*, 351). Die Aktivität derselben Menge Pt ist anscheinend relativ etwas kleiner, je größer die in der Zeiteinheit von ihr umgesetzte abs. Menge H_2O_2 ist. [Zahlen im Original.] Dabei scheint es sich um eine Zustandsänderung des Pt durch die Rk. selbst zu handeln, um die B. einer festen Sauerstoffphase des Pt, in Uebereinstimmung mit der Theorie von Haber. Bredig u. K. Ikeda (*Z. physik. Chem.* 37, (1901) 4). Die durch kolloides Pt erzielte Reaktionsgeschwindigkeit nimmt ab durch den Sekundärstrom eines Induktionsapparats. Bei Ggw. von NaOH wächst sie bei erheblich verringertem elektrischen Widerstand. Die bei 25° ausgeführten Verss. geben mit und ohne Strom befriedigende Konstanten. [Zahlen und hypothetische Darlegungen im Original.] A. Lebedew (*Bull. soc. chim.* [4] 3, 56; *C.-B.* **1908** I, 707). Der Zersetzungsverlauf von H_2O_2 durch kolloides Pt wird nicht merklich beeinflußt, wenn der Druck des O über dem Reaktionsgemisch von 1 bis 200 Atm. gesteigert wird. [Einzelheiten im Original.] E. B. Spear (*Dissert., Heidelberg* **1907**; *J. Am. Chem. Soc.* **30**, 195; *C.-B.* **1908** I, 1250). Auch Durchleiten von Luft beschleunigt die Rk. durchaus nicht. Bredig u. Müller von Berneck (*a. a. O.*, 338). Während die Zers. von H_2O_2 durch die mit H behandelten kolloiden Lsgg. der Platinmetalle stark beschleunigt wird (weitaus am meisten durch Os, dann in abnehmendem Maße durch Pd, Pt, Ir), ist die Wrkg. der Hydrosole erheblich geringer, wenn sie zuvor nicht mit H behandelt worden sind. [Zahlen und Geschwindigkeitskonstanten der Rk. im Original.] C. Paal u. C. Amberger (*Ber.* **40**, (1907) 2205, 2207). Die Aktivität kolloider Platinlösungen wird durch Einleiten von wenig H erhöht, um so mehr, je schneller der Gasstrom ist. Nach längerem Stehen geht die Aktivität wieder zurück. Viel H setzt die Aktivität herab. Einleiten von N steigert die Aktivität; selbst große Mengen setzen sie nicht herab. [Theoretische Anschauungen im Original.] Ozonisierte Luft schädigt die katalytische Wrkg. ganz beträchtlich. L. Liebermann u. W. von Genersich (*Arch. Physiol.* **104**, 155; *Orvosi hetilap* 48, 577; *J. B. Fortschr. Tierchem.* **34**, (1904) 994; vgl. a. *Ber.* 37, 1520; *C.-B.* **1904** II, 881).

β) *Aufhebung der katalytischen Wirksamkeit.* — Erhitzen inaktiviert den Platinschwamm. Gernez (*Ann. Éc. norm.* [2] 4, (1875) 337). — Dem Kation kommt (bei Platinschwarz) im allgemeinen eine hemmende oder hindernde, dem Anion eine beschleunigende Wrkg. zu. Untersucht wurden von Kationen $^n/_8$-, $^n/_{64}$-, $^n/_{512}$- Lsgg. von NH_4Cl, KCl, LiCl, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $MgCl_2$, $AlCl_3$, $CoCl_2$, von Anionen Fl', Cl', Br', SO_4'', CO_2'', saures Phosphat, organische Säuren als Na-Salze. C. Hugh Neilson u. O. H. Brown (*Am. J. Physiol.* **10**, (1903) 225; *J. B. Fortschr. Tierchem.* **34**, (1904) 950; vgl. a. *Am. J. Physiol.* **12**, 378; *J. B. Fortschr. Tierchem.* **34**, (1904) 1000). Die Giftwirkung von H_2S rührt von der

B. einer Oberflächenschicht von Platinsulfid her. Durch Halogensalze wird die Wrkg. abgeschwächt, jedenfalls infolge eines sich bildenden aus unl. Platinsalz bestehenden Ueberzuges, worauf auch die alkal. Rk. beim Schütteln von Platinpulver mit neutralem Bromid hinweist. A. S. LOEVENHART u. J. H. KASTLE (*Am. Chem. J.* **29**, 397; *C.-B.* **1903** I, 1289). Auf die Wirksamkeit der kolloiden Lsg. wirken 0.000001 Mol. HCN in 1 l [über die Wrkg. von HCN s. a. F. BÖCK (*Oesterr. Chem. Ztg.* **6**, 49; *C.-B.* **1903** I, 614)] bereits merklich verzögernd, ebenso 0.001 Mol. $HgCl_2$. Bei der Wrkg. des HCN werden dieselben „Erholungserscheinungen" beobachtet wie bei den organischen Fermenten. Auch KCN-Zusatz lähmt die Wrkg. der Pt-Fl. auf H_2O_2. Wenn jedoch die Pt-Fl. einige Zeit mit konz. KCN-Lsg. und H_2O_2 in Berührung gewesen ist, wird das Pt in bekannter Weise durch das KCN ausgefällt. Dann erst beginnt an den ausgefällten Platinflocken die H_2O_2-Katalyse unter deutlicher Gasentwicklung, sodaß also kolloides Pt durch HCN und KCN vergiftet wird, nicht aber Platinmohr. Phenol, Salicylsäure, Formaldehyd und Strychnin scheinen nicht erheblich zu verzögern. BREDIG u. MÜLLER VON BERNECK (*a. a. O.*, 332, 353). Die Wrkg. von Giften beträgt (G = Verd. der Gift-Lsg., die die Rk. um die Hälfte verlangsamt) für je rund 100×10^{-7} g-At. Pt: 1. *Sehr starke Gifte:* HCN (G = 21000000, mit Erholung), Cyanjodid (12800000), J (7000000), H_2S, $Na_2S_2O_3$, CO (mit Erholung), P (mit Erholung), PH_3 mit (Erholung), AsH_3, $Hg(CN)_2$, CS_2. 2. *Mittelstarke Gifte:* Anilin (30000), Hydroxylamin (18000, mit Erholung), Br (23000), HCl (3100), Oxalsäure (1260), Amylnitrit, wss. As_2O_3, Na_2SO_3 (mit Erholung), NH_4Cl. 3. *Schwache Gifte:* H_3PO_3 (900), $NaNO_2$ (280), HNO_2, Pyrogallol, Nitrobenzol, HFl, NH_4Fl. 4. *Beschleuniger:* Ameisensäure, Hydrazin, verd. HNO_3. 5. *Fast indifferente Stoffe:* Verd $KClO_3$, A., Amylalkohol, Ae., Glycerin, Terpentinöl, Chloroform. [Ausführliche Zahlentabellen und Kurven für die angeführten Substanzen im Original.] BREDIG u. IKEDA (*a. a. O.*, 63).

γ) *Wirkung in Gegenwart anderer Stoffe.* — Einfluß von Persulfaten auf die katalytische Zers. von H_2O_2 durch kolloides Pt: T. SLATER PRICE u. A. D. DENNING (*Z. physik. Chem.* **46**, 89; *C.-B.* **1904** I, 426); PRICE u. J. A. N. FRIEND (*Proc. Chem. Soc.* **20**, (1904) 187; *C.-B.* **1905** I, 138). — Bei Ggw. von Platinmohr wird verd. HCl durch H_2O_2 beim Erwärmen auf dem Wasserbade zu Cl oxydiert. WÖHLER (*a. a. O.*, 108); C. ENGLER u. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 17). Die Reduktion von $HgCl_2$ durch H_2O_2 wird durch Ggw. von Platinsol beschleunigt. G. BREDIG u. W. REINDERS (*Z. physik. Chem.* **37**, 323; *C.-B.* **1901** II, 87). — Einfluß des Mohrs auf die Oxydation von HSCN durch H_2O_2: J. H. KASTLE u. CL. R. SMITH (*Am. Chem. J.* **32**, 376; *C.-B.* **1904** II, 1496). — Einw. von Pt auf die Oxydation von Formaldehyd und Ameisensäure durch H_2O_2: LOEVENHART u. KASTLE. — Mit Platinmohr geschüttelter stark H_2O_2-haltiger Ae. verliert die Fähigkeit, mit CrO_3 Blaufärbung zu geben, und reagiert sauer. Beim Schütteln von H_2O_2 mit Indigo-Lsg. in Ggw. von Platinmohr wird die Fl. schnell entbläut, d. h. das Indigoblau zu Isatin oxydiert. C. F. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **78**, (1859) 90; *Ann. Chim. Phys.* [3] **58**, (1860) 479).

δ) *Theorie.* — Während früher die Katalyse von H_2O_2 als Wrkg. des in Pt gelösten O auf H_2O_2 unter B. von H_2O und freiem O aufgefaßt wurde [diese Theorie entspricht den Ergebnissen des Vers. am besten, G. BREDIG u. K. IKEDA (*Z. physik. Chem.* **37**, (1901) 5)], ist, nachdem die B. von Oxyden des Pt aus dem Metall und O nachgewiesen ist, der Vorgang so aufzufassen, daß die Verb. $Pt(OH)_x$ durch H_2O_2 unter B. von Pt, W. und freiem O zers. wird. F. HABER (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 362). Die Annahme von abwechselnder B. und Zers. von Zwischenoxyden bei der H_2O_2-Katalyse durch Pt wurde bereits von TH. FAIRLEY gemacht. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **78**, (1859) 90; *Gelehrte Anz. München* **49**, (1859) 169; *Verh. Naturf. Gesellsch. Basel* **2**, (1860) 280; *Pogg.* **100**, (1860) 130). Die H_2O_2-Katalyse durch Pt wird durch die intermediäre B. von PtO_2 verursacht: $Pt + 2H_2O_2 = PtO_2 + 2H_2O$; $PtO_2 + 2H_2O_2 = Pt + 2H_2O + 2O_2$. TRAUBE (*Ber.* **15**, (1882) 672). Von den Oxyden des Pt bildet sich PtO_2 nicht. ENGLER u. WÖHLER (*a. a. O.*, 9). Bei der Rk. handelt es sich nicht um einen Zerfall in H und O, sondern um einen Spezialfall der

Oxydationskatalyse durch Pt. Die Rkk. sind: 1a) $Pt_xO_2 + 2H_2O_2 = Pt_x + 2H_2O + 2O_2$; 2a) $PtO + H_2O_2 = Pt + H_2O + O_2$ (gilt für die Einw. von Platinooxyd) und 2b) $Pt_x + O_2 = Pt_xO_2$. [Einzelheiten im Original.] WÖHLER (*a. a. O.*, 103). Das Wesentlichste ist die Art, wie sich die Pt-O-Verb. bildet. Die Annahme, daß die B. durch mol. O erfolgt (im Gegensatz zu HABER, nach dem sie so vor sich geht: $Pt + H_2O_2 = Pt\text{-}O + H_2O$), wird dadurch bestätigt, daß es gelingt, aktiven O in einer Lsg. von Pt auch nachzuweisen, bevor sie mit H_2O_2 in Berührung war. Einleiten indifferenter Gase in die Lsg. des Pt bewirkt Zerfall der lockeren Verb. Pt-O; der O wird ausgetrieben. Auch Sieden entfernt den aktiven O. Die katalytische Wrkg. der Platin-Lsgg. wächst mit der Menge des aktiven O. Wahrscheinlich ist der aktive O in der Lsg. nicht frei, sondern an Pt gebunden. [Näheres im Original.] L. LIEBERMANN (*Arch. Physiol.* **104**, 119; *Ber.* 37, 1519; *J. B. Fortschr. Tierchem.* **34**, 991; *C.-B.* **1904** II, 880). — Die Diffusions- und Konvektionstheorie der Rk.-Geschwindigkeiten [Näheres im Original] läßt sich auch auf den katalytischen Zerfall von H_2O_2 durch kolloides Pt anwenden, W. NERNST (*Z. physik. Chem.* **47**, (1904) 52); nicht die Diffusionshypothese, denn auf Grund der NERNST'schen Hypothese ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante der Rk. eine viel (mindestens 16-fach) größere Zahl, als sie BREDIG u. MÜLLER VON BERNECK und BREDIG u. IKEDA experimentell bestimmten. SAND (*Proc. Roy. Soc.* **74**, (1905) 356; *Z. physik. Chem.* **51**, (1905) 641). Die Abweichungen von der einfachen logarithmischen Formel bei der katalytischen Zers. des H_2O_2 durch kolloides Pt haben ihren Grund in durch Konvektionsströme verursachten Störungen. Da aber ein solcher Einfluß nicht stattfinden dürfte, bewahrheitet sich die Hypothese von NERNST bei der untersuchten Rk. in dieser Hinsicht nicht. Richtig ist nur, daß die Diffusionsgeschwindigkeit im Vergleich zur chemischen Geschwindigkeit nicht groß ist. Andre Ueberlegungen aber sprechen wieder im Gegenteil zugunsten der Diffusionshypothese. [Einzelheiten im Original.] G. SENTER (*Proc. Roy. Soc.* **74**, (1905) 566; *Z. physik. Chem.* **52**, (1905) 746; **53**, (1905) 604). Daß die Zers. von H_2O_2 durch die katalytische Wrkg. von platiniertem Pt der Diffusionstheorie von NERNST streng folgt, indem sie der Formel für monomolekulare Rkk. gehorcht, eine Abnahme der Zers.-Geschwindigkeit zeigt, wenn das Lösungsmittel durch Zusatz von A. oder Zucker zäher gemacht wird, und schließlich den Temp.-Koeffizienten 1.28 für 10° aufweist, wurde nachgewiesen von TELETOFF. Die Rk. verläuft an platiniertem Pt („makroheterogenes System", im Gegensatz zu dem System mit kolloidem Pt, das „mikroheterogen" genannt wird) genau nach der Voraussage von NERNST-BRUNNER für solche Rkk., bei denen die Rk. an der Grenzfläche schnell vor sich geht gegen die Diffusion des reagierenden Stoffes. Dementsprechend wächst auch die Geschwindigkeit der Rk. mit der $^2/_3$ Potenz der Rührgeschwindigkeit. Unter Umständen nimmt die Wirksamkeit der katalytischen Platinoberfläche ab. Sie kann dann zwar bisweilen durch Erwärmen mit konz. H_2SO_4 wieder hergestellt werden, bisweilen aber auch nur durch frische Platinierung. Im mikroheterogenen System gelten nicht ganz dieselben Gesetzmäßigkeiten, weil die Rührung der Fl. durch die Eigenbewegung der kolloiden Teilchen in unberechenbarer Weise verändert wird. So ist der Temp.-Koeffizient im mikroheterogenen System größer als im makroheterogenen (1.7 gegen 1.3) und ebenso der Einfluß der die Viskosität der Lsg. vergrößernden Zusätze (z. B. Rohrzucker-Lsg.). BREDIG mit TELETOFF (*Z. Elektrochem.* **12**, 581; *C.-B.* **1906** II, 1039). — Die katalytische Wrkg. von Platinmohr auf die Zers. des H_2O_2 kommt dem von dem Mohr absorbierten O zu. H. EULER (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **57**, 267; *Wied. Ann. Beibl.* **24**, (1900) 949). — Die Theorie von GERNEZ (*Ann. Éc. norm.* [2] 4, (1875) 336), daß Pt auf H_2O_2 nur ebenso wirke wie lufthaltige Körper auf übersättigte Gaslösungen, konnte nicht bestätigt werden. [Einzelheiten im Original.] BREDIG u. MÜLLER VON BERNECK (*a. a. O.*, 353). — Eine „physikalische" Katalyse nahm an BAYLEY (*Phil. Mag.* [5] 7, 126; *J. B.* **1879**, 180). — Ueber die verschiedenen Theorien s. a. BREDIG (*Anorgan. Fermente, Leipzig* **1901**, 89). — Analogie mit Ferment-Wrkgg.: BÖCK (*Oesterr. Chem. Ztg.* 6, 49; *C.-B.* **1903** I, 614). Beziehungen zur Zers. durch organische Extrakte: O. H. BROWN u. C. H. NEILSON (*Am. J. Physiol.* **13**, 427; *C-B.* **1905** II, 96). Zwischen der Katalyse des H_2O_2 durch kolloides Pt und durch Hämase (dem wirksamen Enzym des Blutes) scheint kein wesentlicher Unterschied zu bestehen. G. SENTER (*Z. physik. Chem.* **44**, (1903) 318). Während viele Gifte eine ähnliche Wrkg. auf die Katalyse durch Pt und durch Hämase ausüben, verhalten sich andere völlig verschieden. SENTER (*Proc. Roy. Soc.* **74**, (1905) 201; *Z. physik. Chem.* **51**, (1905) 705).

b) *Stickstoffhaltige Lösungen.* α) *Ammoniak.* — B. von NH_3 aus HNO_3, A. und Platinmohr: J. W. DÖBEREINER (*Schw.* 63, (1831) 476). — Mit $HMnO_4$ oder $KMnO_4$ tiefrot gefärbtes wss. NH_3 entfärbt sich beim Schütteln mit Platinmohr fast augenblicklich unter B. von Manganperoxydhydrat und B. von KNO_2 oder NH_4NO_2 (bei Ggw. von überschüssigem NH_3). C. F. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 75, (1858) 101). NH_3 kann in Lsgg. und schon bei gewöhnlicher Temp. durch Platinschwarz oxydiert werden. Auch die Ammoniumsalze unterliegen dieser Oxydation. Die Menge des oxydierten NH_3 ist nicht durch die Menge des Salzes, sondern nur durch den O-Gehalt des Pt bedingt. Die physikalische Beschaffenheit des Platinschwarzes wird dabei verändert: Es kann infolge der Reduktion untätig werden, aber auch die Neigung erlangen, den verlorenen O wieder zu erwerben, ja selbst reduzierende Wrkgg. ausüben. [Verss. im Original.] R. VONDRÁČEK (*Z. anorg. Chem.* 39, (1904) 31).

β) *Hydrazin und seine Salze.* — In h. wss. Lsg. wird etwas $Ba(OH)_2$ enthaltendes *Hydrazin* durch Platinmohr nach $2N_2H_4 = 2NH_3 + N_2 + H_2$, bei Ggw. von viel NaOH nach $3N_2H_4 = 2NH_3 + 2N_2 + 3H_2$ katalytisch zers. S. TANATAR (*Z. physik. Chem.* 41, 37; *C.-B.* 1902 II, 183). Die Zers. des reinen Hydrazins durch Platinmohr verläuft ausschließlich nach $3N_2H_4 = 4NH_3 + N_2$. Die Best. der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt keine bestimmte Reaktionsordnung, wohl weil eine heterogene Katalyse vorliegt. Gegen Platinmohr zeigt kolloides Pt große Unterschiede in der Wirksamkeit. Das gebildete NH_3 wirkt lähmend, doch beeinflußt vor der Rk. zugesetztes NH_3 die Rk. nicht merklich. Bei Ggw. von $Ba(OH)_2$ entsteht auch H, dessen Menge mit der Konz. an $Ba(OH)_2$ steigt. Für $Ba(OH)_2 = \infty$ wird die Rk.: $N_2H_4 = N_2 + 2H_2$. Das $Ba(OH)_2$ übt einen, bei den verschiedenen Platinsorten verschiedenen, lähmenden Einfluß auf die Katalyse aus. Bei Ggw. von NaOH bildet sich auch H, doch nur die Hälfte. Demnach zerfällt das Hydrazin am Pt zuerst in N und H, der sofort zwei weitere Mol. Hydrazin zu NH_3 reduziert. Wird durch starke Basen die Dissoziation des Hydrazins zurückgedrängt, so wird die Reaktionsfähigkeit des H zum Teil gelähmt, und er entweicht gasförmig. Die Geschwindigkeit der Rk. ist fast proportional der Menge des Katalysators. Das Maximum der zers. Menge Hydrazin liegt bei 93%. Die Reaktionsordnung ist abhängig von der Beschaffenheit des Platin. K. NEUNDLINGER (*Katalyse des Hydrazins durch Platinmohr, Dissert., Erlangen* 1913, 66); A. GUTBIER mit NEUNDLINGER (*Z. physik. Chem.* 84, (1913) 248). [Einzelheiten im Original.] — *Hydrazinsulfat* wird durch Platinmohr in N und NH_3 zers. TANATAR. Seine Zersetzungsgeschwindigkeit steigt ziemlich proportional mit wachsender Zusatzmenge von Platinmohr an. Bei verlängerter Einw. verliert das Schwarz allmählich, vor allem infolge der erhöhten Temp., sein Katalysierungsvermögen. Es erlangt es weder beim Abkühlen noch beim Entfernen der Rk.-Prodd. wieder, wenn man dafür sorgt, daß das Pt außer Berührung mit der Luft bleibt. Beim Waschen und Trocknen an der Luft wird es jedoch wieder aktiv. Inaktivität tritt ferner auf bei längerem Kochen des Pt mit reinem W. (durch Abkühlung ohne Berührung mit Luft nicht aufhebbar), beim Erhitzen und Abkühlen im H-Strom, bei Darst. und Anwendung des Platinschwarzes unter Luftabschluß. Die Aktivität ist umso größer, je feiner das Schwarz verteilt ist. Daraus geht hervor, daß die Aktivität des Pt dem in ihm okkludierten O zuzuschreiben ist. Ein gegenüber Hydrazinsulfat inaktives Platinschwarz zeigt gegen H_2O_2 und NH_2OH energische Aktivität, ohne daß es durch die Einw. dieser Substanzen seine Aktivität gegenüber Hydrazin wieder erlangt. Die Zers. des Hydrazins ist also, entgegen TANATAR, verschieden von der des Hydroxylamins und beruht auf einem System Pt-O als Katalysator. Bei Hydrazinnitrat, -sulfat, -chlorid, -chloridchlorhydrat, -bromid, -bromidbromhydrat und -acetat wirkt die in der Lsg. dissoziierte Säure als Gift auf das Pt. Je nach der Stärke der Gift-Wrkg. wird dadurch die Zers.-Geschwindigkeit verlangsamt. Die Gift-Wrkg. fällt von HBr über HCl bis H_2SO_4. Auf die Zers. des Hydrazinsulfats üben außer Borsäure sämtliche untersuchten Säuren ($^1/_{20}$ H_2SO_4, $^1/_{100}$ bzw. $^1/_{1000}$ HFl, HCl, HBr und HJ, $^1/_{300}$ H_3PO_3, $^1/_{100}$ bzw. $^1/_{1000}$ Ameisensäure und Essigsäure usw.) eine schwächende für jede Säure spezifische Wrkg. aus. [Näheres im Original.] Auch $HgCl_2$ und noch mehr H_2S schwächen die Katalyse

bedeutend. Bei Ggw. von HNO_3 erfolgt ein ganz anderer Verlauf wie bei andern Salzen, anscheinend nach $N_2H_4 + 2O = 2H_2O + N_2$. A. PURGOTTI u. L. ZANICHELLI (*Gazz. chim. ital.* **34** I, 57; *C.-B.* **1904** I, 985).

γ) *Hydroxylamin.* — Während auf dem Wasserbad erhitzte wss. Hydroxylaminchlorhydrat-Lsgg., in denen fein verteiltes Pt suspendiert ist, sich beim Einleiten von H nicht verändern, werden sie quantitativ zu NH_4Cl reduziert, wenn man $PtCl_4$ anstelle des Pt anwendet, V. MEYER (*Ber.* **8**, (1875) 219); und zwar, weil dann durch den H erst kolloides Pt entsteht, und dieses den H aktiviert. C. PAAL u. J. GERUM (*Ber.* **40**, (1907) 2215). Der Reduktionsvorgang von Hydroxylamin an Kathoden von platiniertem Pt wird durch das Platinmohr verhältnismäßig stark beschleunigt. [Zahlen im Original.] NH_2OH zers. sich sehr energisch in N, NH_3 und H_2O, wenn neben etwas NaOH noch Platinschwarz in der Lsg. zugegen ist. O. LOEW (*Ber.* **20**, (1887) 145); O. FLASCHNER (*Ber. Wien. Akad.* [IIb] **116**, (1907) 141). Die Zers. von Hydroxylamin nach $4NH_2OH = 2NH_3 + N_2O + 3H_2O$ wird bei Ggw. von KOH durch Zusatz geringer Mengen von Platinschwarz (0.1 bis 0.2 g auf 7 g Hydroxylaminchlorhydrat) stark beschleunigt. Bei Abwesenheit von KOH katalysiert das Pt viel langsamer. Pt wirkt als O-Ueberträger: Wahrscheinlich vermag dabei das NH_2OH das Pt zu oxydieren, indem es selbst zu NH_3 reduziert wird, worauf das entstandene Oxyd des Pt einen andern Teil des NH_2OH oxydiert, und sich dann diese abwechselnde Oxydation und Reduktion des Pt bis zum Ende der Rk. wiederholt. Gegen die O-Uebertragungshypothese spricht aber, daß auch Hydrazinsulfat in wss. Lsg. durch Pt beim Erwärmen unter Abscheidung von N schnell katalysiert wird, demzufolge man annehmen müßte (da Hydrazinsalze keinen O enthalten), daß Pt sich auf Kosten des W. oxydieren kann. Das gebildete Platinoxyd ist ein niedrigeres als das, welches HJ unter Abscheidung von J oxydieren kann: Platinschwarz, das vorher eine Lsg. von KJ weingelb färbte, tut das nach der katalytischen Wrkg. auf Hydroxylamin nicht mehr, obgleich es die Katalyse auf Hydroxylamin unverändert weiter ausübt. Ferner löst sich etwas von dem mit Hydroxylamin behandelten und gewaschenen Pt in HCl auf, und es hinterbleibt beim Eindampfen der Lsg. eine Verb. des Platins. S. TANATAR (*Z. physik. Chem.* **40**, (1902) 478).

δ) *Salpetrige Säure, Salpetersäure und ihre Salze.* — Die Reduktionsgeschwindigkeit von HNO_2 an platinierten Kathoden ist etwa 50 mal größer als an glattem Platin. O. FLASCHNER (*Monatsh.* **28**, 209; *C.-B.* **1907** I, 1528). — B. von KNO_2 und $NaNO_2$ mit Hilfe von Platinschwarz: H. N. WARREN (*Chem. N.* **63**, (1891) 290; *J. Chem. Soc.* **60**, (1891) 1321). — Bei Ggw. von Platinschwarz zers. sich Lsgg. von NH_4NO_2 mit merklicher Geschwindigkeit. O. LOEW (*Ber.* **23**, (1890) 866, 3018). Die Zers. des NH_4NO_2 wird durch kolloides Pt beschleunigt, J. MEYER u. E. TRÜTZNER (*Z. Elektrochem.* **14**, 69; *C.-B.* **1908** I, 1028); nicht beschleunigt. A. A. BLANCHARD (*Z. physik. Chem.* **41**, (1902) 681). Die Zers. durch Schwarz verläuft in 2 Perioden: Oxydation des gelösten NH_4NO_2 durch O enthaltendes Pt und dann Reduktion der zurückbleibenden HNO_2 durch von O freies Pt. Die Geschwindigkeit der Zers. ist proportional der Menge des Pt (bei denselben Präparaten; Platinschwarz mit genau gleicher Aktivität zweimal darzustellen gelingt nicht). Sie ist (unproportional) größer bei höheren Konzz. und steigt mit zunehmender Temp. [Zahlenangaben im Original.] R. VONDRÁČEK (*Z. anorg. Chem.* **39**, (1904) 28, 40). — Sauerstofffreies Platinschwarz kann Lsgg. von HNO_2 und HNO_3 reduzieren und dadurch und auch durch den O der Luft die früheren oxydierenden Eigenschaften zurückgewinnen. VONDRÁČEK (*a. a. O.*, 39). Bei Ggw. von Pt werden HNO_2 und HNO_3 durch H zu NH_3 reduziert. Auch Nitrate werden reduziert und geben Geruch nach NH_3. S. COOKE (*Proc. Phil. Soc. Glasgow* **18**, (1887) 285; *Chem. N.* **58**, (1888) 103; *Z. physik. Chem.* **3**, (1889) 239). Mit H beladenes Pt reduziert KNO_3 zu Nitrit und NH_3. GLADSTONE (*Chem. N.* **37**, (1878) 245). Platinmohr wirkt beim Erwärmen katalytisch zers. auf HNO_3 ein unter B. von Untersalpetersäure

und O (während reine HNO_3 beim Erhitzen keine Spur von Untersalpetersäure gibt). C. F. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 75, (1858) 104). Die Zers. erfolgt selbst unter 0°. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 57, (1852) 62). Verd. freie HNO_3 wird mit Hilfe von Platinschwarz bei Ggw. von Glukose in NH_3 umgewandelt (während Nitrobenzoesäure, Pikrinsäure und verwandte Verbb. die B. der entsprechenden Amino-Verbb. nicht erkennen lassen). Nur mit wenig W. befeuchtetes Schwarz bildet nach einigen Monaten nachweisbare Mengen von HNO_3 und von NH_3. O. LOEW u. K. ASO (*Bull. Coll. Agric. Tokyo* 7, 1; *C.-B.* **1906** II, 492). Mit Zinkstaub gefälltes Schwarz reduziert (infolge des Zinkgehalts) $NaNO_3$ und KNO_3 zu Nitriten. Durch Ggw. von A., Formaldehyd oder Ameisensäure wird der Betrag des gebildeten Nitrits um das 10- bis 20-fache gesteigert, die Einw. durch Formaldehyd bedeutend beschleunigt. Nach andern Methoden erhaltenes Schwarz zeigt viel geringere Aktivität, nach einigen Methoden erzeugtes reduziert überhaupt nicht. [Weitere Angaben und Zahlen im Original.] J. H. KASTLE u. E. ELVOVE (*Am. Chem. J.* 31, (1904) 635). Mit O beladener Platinmohr wirkt auf ein Gemenge von Dextrose (oder Methylalkohol, doch auf diesen äußerst wenig) und KNO_3 bei 6-stündigem Erhitzen auf 60° bis 65° katalytisch ein unter B. von NH_3. [Einzelheiten und Zahlen im Original.] O. LOEW (*Ber.* 23, (1890) 677).

c) *Schwefelhaltige Lösungen.* — Es ist wahrscheinlich, daß durch Platinschwarz SO_2 auch in wss. Lsg. oxydierbar ist. E. MULDER (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 2, 43; *C.-B.* **1883**, 401). Mit H beladenes Pt reduziert H_2SO_3 zu H_2S. GLADSTONE. — Pt, das H okkludiert enthält, entwickelt beim Zusammenbringen mit H_2SO_4 etwas SO_2. J. H. GLADSTONE u. A. TRIBE (*J. Chem. Soc.* 35, (1879) 178; *Ber.* 12, (1879) 391). Konz. H_2SO_4 gibt mit H bei katalytischer Einw. von Pt langsam SO_2. COOKE. Die Ggw. von Pt verhindert die Beschleunigung der B. von SO_2 aus H_2SO_4 und H durch $HgSO_4$. J. MILBAUER (*Z. physik. Chem.* 57, (1907) 649). Die Maximal-Wrkg. von Pt bei der Oxydation von H mit H_2SO_4 bei 174° äußert sich nach der Sättigung (nicht Uebersättigung) der H_2SO_4 durch ein l. Pt-Salz (wohl $Pt(SO_4)_2$); langsam bei Anwendung von kompaktem Pt, schneller bei Schwamm, am besten bei Schwarz. Eine klare Lsg. des Sulfats, dessen Löslichkeit sehr gering ist, katalysiert am besten bei der Sättigung im Sinne der Gleichungen: $Pt_n(SO_4)_x + xH_2 = Pt_n + x(H_2SO_4)$; $Pt_n + 2x(H_2SO_4) = Pt_n(SO_4)_x + x(SO_2) + 2x(H_2O)$. Diese Lsg. wird durch die Ggw. von As_2O_3 vergiftet. Nicht suspendiertes Pt verhält sich in seiner Wrkg. wie eine indifferente Substanz. MILBAUER (*Z. physik. Chem.* 77, 380; *C.-B.* **1911** II, 1203). Beim Kochen von $(NH_4)_2SO_4$ enthaltender H_2SO_4 beobachtet man einen mit der Dauer des Siedens steigenden Verlust an N, der durch die katalytische Wrkg. des Pt nach $(NH_4)_2SO_4 + 2H_2SO_4 = N_2 + 3SO_2 + 6H_2O$ entwickelt wird. M. DELÉPINE (*Compt. rend.* 141, (1905) 886; *Bull. soc. chim.* [3] 35, (1906) 8). — Platinschwarz bildet aus $(NH_4)_2SO_4$ etwas HNO_3. M. G. LEVI u. E. MIGLIORINI (*Gazz. chim. ital.* 36, (1906) II, 599; *C.-B.* **1907** I, 322). „Uebertragungskatalyse" (indirekter Oxydationsvorgang bei der elektrolytischen Oxydation von $Na_2S_2O_3$ zu $Na_2S_4O_6$ mit Platinelektroden) und Wrkg. von Platingiften ($Hg(CN)_2$ und Brucin) dabei: C. J. THATCHER (*Z. physik. Chem.* 47, 691; *C.-B.* **1904** I, 1321). — Platinschwarz beschleunigt die Zers. von Persulfaten (angewandt wurden die Salze des NH_4, K und Na) auch bei Zimmer-Temp. proportional der Menge des Zusatzes und des Persulfats. Die Rk. ist keine monomolekulare. Glattes Pt ist unwirksam. Bei Ggw. von Pt zers. (umgekehrt wie ohne) Alkali stärker als Säure. Pt selbst wirkt sogar in sauren Lsgg. schwächer als in alkal. LEVI u. MIGLIORINI. Kolloides Pt, das $K_2S_2O_8$- oder $(NH_4)_2S_2O_8$-Lsgg. (neutral oder schwach schwefelsauer) nicht zu zers. scheint und auch $H_2S_2O_8$-Lsg. nicht angreift, zers. Caro'sche Säure allein zwar nur langsam, sehr schnell aber zusammen mit H_2O_2 (Reduktion). T. SLATER PRICE (*Ber.* 35, (1902) 291). Caro'sche Säure reagiert ähnlich wie H_2O_2

auf Platinmohr, der dabei etwas O verliert. L. WÖHLER (*Die pseudokatalytische O-Aktivierung des Pt, Habitationsschrift, Karlsruhe* **1901**, 82). Die Zers. von bei der Elektrolyse von 40%ig. H_2SO_4 gebildeter $H_2S_2O_8$ durch Platinmohr zeigte schon M. TRAUBE (*Ber.* 22, 1518; *C.-B.* **1889** II, 237; *J. B.* **1889**, 386). Die Ausbeute an Perschwefelsäure bei der Elektrolyse von H_2SO_4 hängt von der Platinanode ab, die oxydiert wird und dadurch die Ausbeute an $H_2S_2O_8$ verringernde katalytische Eigenschaften erhält. G. PETRENKO (*J. russ. phys. Ges.* 36, (1904) 1081; *C.-B.* **1905** I, 6). — Platinschwamm zers. $(NH_4)_2SO_3,2NO$ bzw. $K_2SO_3,2NO$ in N_2O und $(NH_4)_2SO_4$ bzw. K_2SO_4. HANTZSCH (*Ber.* 27, (1894) 3264).

d) *Halogenhaltige Lösungen.* — Platinmohr zerlegt Chlorwasser unter B. von HCl und die Lsgg. der Hypochlorite unter B. von Chlorid, in beiden Fällen unter Entw. von gewöhnlichem O. Unter der Annahme, daß Cl und HClO Ozonide sind [Näheres im Original] ist die Ursache dieser Zers. die Wrkg. des Pt auf ozonisierten O, den es schon bei gewöhnlicher Temp. in gewöhnlichen überführt. C. F. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 98, 76; *Ann. Chim. Phys.* [4] 7, 103; 8, 465; *J. Pharm. Chim.* [4] 4, 395; *J. B.* **1866**, 105; *Verh. naturf. Gesellsch. Basel* 4, (1867) 286). — Beim Stehen einer Lsg. von NaCl über Hg mit einem Platindraht bildet sich HgCl unter gleichzeitigem Auftreten von NaOH. CH. A. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 74, (1912) 170). $HgCl_2$-Lsg. wird bei Ggw. von fein verteiltem Pt wahrscheinlich zum Teil reduziert. H. LEY (*Z. physik. Chem.* 30, (1899) 247). Reduktion von $AuCl_3$ durch H bei Ggw. von Platin: T. L. PHIPSON (*Chem. N.* 41, 13; *J. B.* **1880**, 361); D. TOMMASI (*Chem. N.* 41, 116; *J. B.* **1880**, 361). — Durch Einw. von H bei Ggw. von Pt geben Cl, Br und J die Halogenwasserstoffe. KClO und $KClO_3$ werden zu KCl reduziert. $KClO_4$ zeigt dagegen keine Wrkg. COOKE. Mit H beladenes Pt reduziert $KClO_3$ zu KCl. GLADSTONE (*Chem. Soc., 6. Juni* **1878**; *Chem. N.* 37, (1878) 245). Die Zers. von ClO_2 erfolgt bei Ggw. von platiniertem Pt nach $6ClO_2 + 3H_2O = 5HClO_3 + HCl$. 50 ccm einer 0.122 mol. Lsg. wurden durch ein Blech von 2 ccm Oberfläche in 5 Monaten vollständig zersetzt. W. BRAY (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 222). Etwa $^n/_3$. (durch überschüssiges Alkali höchstens $^n/_{100}$.) Lsgg. von NaClO zerfallen unter dem Einfluß von Platinschwarz unter B. von NaCl und O, während höchstens spurenweise Chlorat gebildet wird. Temp.-Erhöhung beschleunigt; n.-Alkali-Gehalt verlangsamt. HClO-Lsgg. geben [Zahlen im Original] durch die katalytische Einw. des Platinschwarz O, $HClO_3$ und Cl ($HClO = HCl + O$; $3HClO = HClO_3 + 2HCl$; $HClO + HCl = H_2O + 2Cl$). F. FOERSTER u. E. MÜLLER (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 522). Durch die Ggw. von Pt wird die Entw. von Cl aus $KClO_3$ und HCl beschleunigt. H. SIRK (*Z. Elektrochem.* 11, 261; *C.-B.* **1905** I, 1581). S. dazu FOERSTER u. MÜLLER (*Z. Elektrochem.* 11, 502; *C.-B.* **1905** II, 602). Durch Platinschwarz und Glucose werden $KClO_3$, $KClO_4$ und KJO_3 reduziert. LOEW u. ASO. Mit Indigotinktur gebläute wss. Lsgg. von $HClO_3$, $KClO_3$, $HClO_4$, $KBrO_3$, HJO_3, KJO_3 entfärben sich bei gewöhnlicher Temp. beim Schütteln mit Platinmohr fast augenblicklich (d. h. wie ohne Platinmohr beim Sieden) oder wenigstens sehr schnell. C. F. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 75, (1858) 102). — Säurefreie KJ-Stärke wird durch Platinmohr nicht gebläut, wohl aber bei Anwesenheit von H_2SO_4. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 105, (1868) 207; s. a. *Pogg.* 67, (1846) 233). An der Luft auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzter Platinmohr bläut neutrale KJ-Stärke [s. dagegen SCHÖNBEIN], während Platinschwamm diese Rk. nur schwach, nach heftigem Glühen vor dem Gebläse gar nicht gibt. Die Rk. des Mohrs geht weder durch vierstündiges Erhitzen in einem mit CO_2 gefüllten und dann evakuierten Gefäß auf 260°, noch durch mehrtägiges Stehen über Natronkalk im Vakuumexsikkator, noch durch sehr häufiges Waschen mit k. und h. W. verloren, wohl aber nach stundenlangem Kochen mit h. W. Doch zeigt der Mohr dann nach mehrtägigem Stehen in

trocknem Zustand an der Luft die Rk. von neuem. Durch Erwärmen mit NaOH verliert er die Rk. auf neutrales, nicht auf saures KJ. Die oxydierende Wrkg. gegen HJ bleibt selbst nach tagelangem Kochen mit W. oder verd. H_2SO_4 unverändert stark. L. WÖHLER (*Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Pt, Habilitationsschrift, Karlsruhe* **1901**, 31); C. ENGLER u. L. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 5). Pt macht aus einer Lsg. von KJ in verd. H_2SO_4 Jod frei. Es verliert diese Eigenschaft durch Glühen, Waschen mit NH_3- oder andern alkal. Lsgg., gewinnt sie aber wieder bei kurzem Aussetzen an Luft oder beim Aufströmen von H; auch bei kurzem Digerieren mit HCl oder verd. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. oder den Sdpp. der Säuren. Das so wirksame Pt bildet aus Hg, wenn es in reiner HCl dagegen geschaltet wird, HgCl. W. SKEY (*Wellington Phil. Soc., 29. Januar* **1876**; *Trans. New Zealand Inst.* **8**, (1876) 347; *Chem. N.* **36**, (1877) 60). — Ein blankes Platinblech, das einige Minuten in konz. Lsg. von $K_3Fe(CN)_6$ getaucht wurde, vermag nach sorgfältigem Abspülen J aus angesäuerter KJ-Lsg. auszuscheiden. G. JUST (*Z. physik. Chem.* **63**, (1908) 526). — Durch Schütteln von HJ-Lsg. mit fein verteiltem Pt und Ag in einer H-Atm. wird AgJ gebildet. Die Rk. ist umkehrbar: beim Schütteln von W. mit fein verteiltem AgJ, Ag und Pt in einer H-Atm. wird ein Teil des AgJ reduziert, und HJ entsteht. [Geschwindigkeiten der Rkk. siehe im Original.] H. DANNEEL (*Z. physik. Chem.* **33**, 415; *C.-B.* **1900** II, 5).

e) *Verschiedene Lösungen.* — *Ozonlösungen* werden durch platiniertes Pt zersetzt. R. LUTHER (*Z. Elektrochem.* **8**, 645; *C.-B.* **1902** II, 876); LUTHER u. INGLIS (*Z. physik. Chem.* **43**, (1903) 203). S. a. GRÄFENBERG (*Z. Elektrochem.* **8**, (1902) 297); A. BRAND (*Ann. Phys.* [4] **9**, (1902) 468). B. von Ozon an Pt-Elektroden: M. TARGETTI (*N. Cimento* [4] **10**, (1899) 360); R. KREMANN (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 403). — Nach RAMSAY u. SHIELDS (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 29) dargestelltes Schwarz [S. 58] macht aus sd. Lsg. von *Natriumhypophosphit* keinen H frei; doch zeigt der J-Titer der Lsg. nach dem Filtrieren eine Abnahme (die J-Abnahme proportional der Menge des angewandten Pt), wohl wegen Oxydation durch den im Platinschwarz vorhandenen O; (ber. aus der J-Differenz rund 1%). Durchleiten von Luft während der Rk. ändert das Ergebnis wenig. A. SIEVERTS (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 56). Die von M. MAJOR (*Dissert.*, (*Weida*) *Leipzig* **1908**) angegebenen hierher gehörigen Zahlen enthalten einen Fehler. SIEVERTS. Platinmohr ist kein Katalysator für die Oxydation der Hypophosphite; nur der O-Gehalt des Mohrs oxydiert. [Zahlenangaben im Original.] A. SIEVERTS u. F. LOESSNER (*Z. anorg. Chem.* **76**, (1912) 15). — Katalytische Wrkg. auf die Zers. von *Natriumperborat* [Zahlenangaben und Kurve im Original]: L. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 341). — Einige Tropfen einer Lsg. von *Sulfocarbonat* ($^1/_{100}$) werden von Platinschwamm bei Ggw. von Luft und W. in einigen Sekunden vollständig zersetzt. J. B. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [5] **7**, (1876) 71). — *Titan-Verbb.:* Die Rk. $Ti^{III} + H^{\cdot} \rightarrow Ti^{IV} + H$ wird durch eine platinierte Platinkathode derart beschleunigt, daß es unmöglich ist, an einer solchen Ti^{IV} quantitativ zu Ti^{III} zu reduzieren. DIETHELM (*Die elektrolyt. Redukt. von Titanisulfat-Lsgg., Dissert., Dresden* **1908**, 117); DIETHELM u. FOERSTER (*Z. physik. Chem.* **62**, (1908) 129). Diese Beschleunigung wird durch HCN nicht vergiftet. H. G. DENHAM (*Z. physik. Chem.* **72**, (1910) 675). — *Chrom-Verbb.:* Bei Ggw. von Mohr bläut H_2CrO_4 auch in sehr verd. Lsg. [Näheres im Original] KJ-Stärkekleister. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **75**, (1858) 102). Bei der Darst. von CrO_3 auf elektrochemischem Wege bildet sich an Anoden aus blankem Pt praktisch kein Oxyd, an platiniertem Pt wohl, aber nur $^1/_3$ der Menge von dem an PbO_2 gebildetem. M. SOLLER (*Dissert., Zürich* (*Halle*) **1905**); E. MÜLLER u. M. SOLLER (*Z. Elektrochem.* **11** (1905) 863). Angesäuerte Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ wird durch H bei Ggw. von Pt ziemlich schnell reduziert. S. COOKE

(*Proc. Phil. Soc. Glasgow* 18, (1887) 285; *Chem. N.* 58, (1888) 103; *Z. physik. Chem.* 3, (1889) 239). Die Zers. einer reinen sauren Chromosalz-Lsg. wird durch platiniertes (oder, wenn auch schwächer, glattes) Pt katalytisch beschleunigt im Sinne der Gleichung $2Cr^{\cdot\cdot} + 2H^{\cdot} = 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + H_2$. Die katalytische Wrkg. steht mit der größeren oder geringeren Rauhheit der Oberfläche offenbar in engem Zusammenhange. R. PETERS (*Z. physik. Chem.* 26, (1898) 217). Pt ist ohne katalytische Wrkg. auf die Auflösungsgeschwindigkeit von wasserfreiem violettem Chromichlorid. P. ROHLAND (*Z. anorg. Chem.* 29, (1901) 159; *C.-B.* 1902 I, 249). Platinmohr wirkt katalytisch beschleunigend auf die Umwandlung von angesäuerter (nicht von säurefreier) Lsg. von $CrCl_2$ in $CrCl_3$ unter Entw. von H. [Einzelheiten im Original]. TH. DÖRING (*J. prakt. Chem.* [2] 66, (1902) 100). Auf die Katalyse der Entw. von H aus saurer Lsg. von $CrCl_2$ an platiniertem Pt läßt sich die logarithmische Gleichung für den Reaktionsverlauf von NERNST [Näheres im Original] gut anwenden. Die beobachtete Abnahme der Konstante k liegt an einer Vergiftung des Pt. Auch blankes Blech wirkt katalytisch, aber etwa dreimal so schwach. Die Geschwindigkeit der Zers. des $CrCl_2$ hängt hauptsächlich von der Diffusion ab. Durch Zusatz von A. und von $CrCl_3$ fällt die Konstante. Sie steigt beträchtlich bei steigender HCl-Konz., wie es sich ähnlich bei Zusatz von KCl und $CaCl_2$ zeigt. Austrocknen der Bleche bei gewöhnlicher Temp. über $CaCl_2$ sowie bei 100° erniedrigt die Aktivität des Pt nicht. HCN bringt sie erst bei einer Konz. von 1 Mol. HCN in 250 l auf die Hälfte; H_2S schon in $^1/_{5000}$ mol. Lsg. CO erniedrigt in 10 Minuten um 31.5%. J und $HgCl_2$ wirken nicht giftig. Durch Erwärmen mit konz. H_2SO_4 lassen sich vergiftete Bleche reaktivieren. Eine „Erholung", d. h. allmähliche Selbstentgiftung während der Rk. wurde nicht beobachtet, ebensowenig eine Abnutzung. K. JABŁCZYŃSKI (*Dissert., Freiburg (Schweiz)* 1908; *Anz. Akad. Krakau* 1908, 398; *Abh. Krakauer Akad.* [A] 48, (1908) 75; *Z. physik. Chem.* 64, (1908) 750). — Die elektrolytische Reduktion der *Molybdänsäure* in salzsaurer Lsg. wird am platinierten Pt stark beschleunigt, sodaß sie bei einem viel tieferen Potential als an den andern Metallen quantitativ erfolgt. Dagegen reicht das niedrige Potential, bei dem am platinierten Pt Entw. von H eintritt, nicht aus, das Mo^V weiter zu reduzieren. A. CHILESOTTI (*Gazz. chim. ital.* 33, (1903) II, 349; *Z. Elektrochem.* 12, 197; *C.-B.* 1906 I, 1225). — *Vanadin-Verbb.:* Katalytische Wrkg. auf die Zers. von $K_8V_5O_{26}$ und KVO_4 [Zahlenangaben und Kurven im Original]: L. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* 32, (1902) 341). — *Mangantrichlorid*-Lsg. ist bei Ggw. von platiniertem Pt sehr unbeständig. PETERS. — *Arsen-Verbb.:* As_2O_3 in wss. Lsg. wird durch Platinschwarz in As_2O_5 umgewandelt, E. MULDER (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 2, 43; *C.-B.* 1883, 401); auch bei Abschluß von Luft. C. ENGLER u. L. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* 29, (1902) 7). As_2O_5 wird durch mit H beladenes Pt zu As reduziert. GLADSTONE (*Chem. N.* 37, (1878) 245). — Die Einw. von O auf eine Lsg. von *Thallonitrat* erfolgt nur bei Ggw. eines anodisch polarisierten platinierten Platinblechs als Katalysator mit merklicher Geschwindigkeit. R. ABEGG mit F. J. SPENCER (*Z. anorg. Chem.* 44, (1905) 379). — *Kobalt:* Die Zers. von Co-Lsgg. wird durch platiniertes (oder glattes, doch schwächer) Pt katalytisch beschleunigt nach $2Co(CN)_6'''' + 2H_2O = 2Co(CN)_6''' + 2OH' + H_2$. Die Wrkg. ist schwächer als bei den Cr-Salzen. PETERS. — Ueber die katalytische Beschleunigung der Rk. $[Co(CN)_6]'''' + H^{\cdot} \rightarrow [Co(CN)_6]''' + H$ s. a. MANCHOT u. HERZOG (*Ber.* 33, (1900) 1742). Durch Ggw. eines Stücks von platiniertem Pt wird die Entw. von O aus einer Lsg. von $Co_2(SO_4)_3$ verstärkt. OBERER (*Beitr. zur Kenntn. d. Kobaltisulfats, Dissert., Zürich* 1903, 53). — Durch Leiten von H in eine an *Silberoxyd* gesättigte Lsg. wird Ag in Platingefäßen kristallinisch abgeschieden, während man in Glas und Quarz kolloides Ag erhält. V. KOHLSCHÜTTER (*Z. Elektrochem.* 14, 49; *C.-B.* 1908 I, 805). — *Mercuri-* und *Ferrisalze* werden durch den von elektrolytisch niedergeschlagenem Mohr okkludierten H schnell reduziert, S. COOKE (*Proc. Phil. Soc. Glasgow* 18, (1887) 285; *Chem. N.* 58, (1888) 103); ebenso *Ferricyanide* zu Ferrocyanid. GLADSTONE; COOKE. Platinelektroden beschleunigen den an und für sich langsamen Oxydationsprozeß in alkal. Kaliumferroferricyanid-

Lsgg. katalytisch durch intermediäre B. eines Platinoxyds. G. JUST (*Z physik. Chem.* **63**, (1908) 522, 526). — Platinierte Pt-Elektroden verursachen in Lsgg. von *Cerisalz* eine geringe O-Entwicklung. BAUR u. GLÄSSNER (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 534).

B[3]. *Auf Schmelzen und feste Stoffe.* — Platinschwarz wirkt katalytisch beschleunigend auf die B. von H_2S beim Leiten von H_2 bei 278° durch geschm. S (im Gegensatz zu Pd und Hg und den Sulfiden von Cu, Ag, Au, Hg, Th, As, Mo, Pt). J. MILBAUER (*Ann. Chim. Phys.* [8] **10**, 125; *C.-B.* **1907** I, 1012). — Die Einstellung des Gleichgewichts $Se_A \rightleftarrows Se_B$ wird durch geringe Mengen Pt, die dem Se zugefügt werden, erheblich beschleunigt; die Leitfähigkeit des Se dadurch bedeutend erhöht. [Zahlen im Original.] R. MARC (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 464). — $KClO_3$ entwickelt mit Platinschwarz bei 260° bis 270° Sauerstoff. E. WIEDERHOLT (*Pogg.* **116**, (1862) 175; *Chem. N.* **7**, (1863) 157). Platinschwarz oder -Asbest ruft beim Aufschütten auf geschm. $KClO_3$ katalytisch eine Entw. von O hervor. Doch ist sie nur gering und hört bald wieder auf. HODGINKSON u. F. K. LOWNDES (*Chem. N.* 58, (1888) 309). Platinschwamm wirkt auf $KClO_3$ bis 360° überhaupt nicht ein. Beim Zusammenschmelzen beider Körper wird die Entw. des O wohl etwas beschleunigt; doch findet kein Erglühen statt. E. BAUDRIMONT (*J. Pharm. Chim.* [4] **14**, (1871) 81, 161; *Mon. scient.* **13**, (1871) 783). S. a. R. BÖTTCHER (*N. Repert.* **6**, 247; *C.-B.* **1857**, 636). — Platinierte Platinbleche über in 1/2 bis 1 mm Entfernung über photographischen Platten eine negative Wrkg. auf sie aus, indem sie vorher auf der Platte erzeugte leichte Schleier aufheben. Es handelt sich um eine reine, nur sehr langsam in das Innere der Schicht dringende Oberflächenwirkung. Von den untersuchten Metallen hat das Pt die stärkste negative Wrkg. (Cd die stärkste positive, Schleier erzeugende). Danach katalysiert also Pt in dem System $3AgBr \rightleftarrows Ag_2Br + AgBr_2$ ($\rightarrow$ im Licht, $\leftarrow$ im Dunkeln) die im Dunkeln verlaufende Rk., und zwar mit einer, wohl indirekten, Fernwirkung. In feuchter Luft tritt die Rk. nicht ein. Sie wird bei einem so großen Zwischenraum zwischen Pt und Platte, daß die Luft dazwischen zirkulieren kann, sehr diffus; tritt bei sehr kleinem Zwischenraum nur an den Rändern des Blechs auf. Platinschwarz wirkt etwas stärker als blankes Metall. B. L. VANZETTI (*Atti dei Linc.* [5] **17** II, 285; *C.-B.* **1908** II, 1712). Nach W. J. RUSSEL (*Chem. N.* **75**, 302; *C.-B.* **1897** II, 449) wirkt Pt auf die photographische Platte nicht ein. Einw. von H auf AgBr-Gelatine-Platten bei Ggw. von Platinsalzen: E. COHEN (*Maandbl. Nat.* **19**, 87; *C.-B.* **1895** I, 716). — Platinmohr bringt trocknen P bei Berührung bei — 5° zum Leuchten. C. F. SCHÖNBEIN (*Pogg.* **68**, (1846) 41; *Phil. Mag.* [3] **29**, (1846) 122). Doch unterdrückt ein Zusatz von Pt die dem ZnS beigebrachte Phosphoreszenz völlig. W. P. JORISSEN u. W. E. RINGER (*Extrait Public. Congr. Chim. Pharm., Liège* **1905**; *C.-B.* **1906** I, 644). — Pt wirkt bei der Darst. von BaO aus $Ba(OH)_2$ im Platintiegel in dem Sinne, daß das gebildete BaO regulär und von der D. 5.74 ist, während das in Thon oder Graphit erhaltene hexagonale Nadeln der D. 5.32 darstellt. G. BRÜGELMANN (*Z. anal. Chem.* 29, (1890) 125). — Mg zers. reines W. nur bei Ggw. einer Spur $PtCl_4$, und zwar ziemlich schnell. M. BALLO (*Ber.* **15**, (1882) 3003). Platiniertes Mg reduziert Nitrobenzol zu Anilin. BALLO (*Ber.* **16**, (1883) 694). — Pt dient als Kontaktsubstanz für das Zn als Reduktionsmittel bei der maßanalytischen Bestimmung von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ mit Permanganat. E. MÜLLER u. G. WEGELIN (*Z. anal. Chem.* 50, 615; *C.-B.* **1911** II, 1553). — Die Passivität von (durch Eintauchen in rauchende HNO_3 passiv gemachtem) Fe, das sich in verd. HNO_3 befindet, wird durch Eintauchen von Platinschwamm in die Säure sofort aufgehoben. L. VARENNE (*Compt. rend.* **89**, 783; *Ann. Chim. Phys.* [5] **20**, 240; *C.-B.* **1879**, 818). — Zusatz von Pt erhöht die katalytische Fähigkeit des Kupfers. TRILLAT (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 939; *C.-B.* **1903** II, 1049). — Pt, das in kleinster Menge dem Hg zugefügt wird, beschleunigt dessen Verdampfung, CH. BARRESWIL (*Compt. rend.* **22**, (1846) 420); sodaß in der gleichen Zeit von mit Pt versetztem Hg 86 bis

89.5 T. übergehen, von reinem nur 70. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **18**, (1846) 337). — Platinfolie befördert das Lösen von Metallen in HCl. L. H. ZENNECK (*Kastn. Arch.* **17**, (1829) 108). Zugabe weniger Tropfen $PtCl_4$ erhöht die Löslichkeit von Metallen in Säuren. J. T. CONROY (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, (1902) 303). Ueber die Einw. von Pt bei Berührung auf die Löslichkeit von Zn, Cd, Sn, Al, Ag in verd. Säuren und Lsgg. von Neutralsalzen s. W. OSTWALD (*Sächs. Ber.* **1891**, 239; *Naturw. Rdsch.* **6**, 488; *C.-B.* **1891** II, 741). Die Entw. von H bei der Einw. von HCl auf Cu bei 15° wird stürmisch, wenn das Cu zuvor in eine verd. Lsg. von $PtCl_4$ getaucht worden ist. R. ENGEL (*Compt. rend.* **121**, (1895) 528; *J. Chem. Soc.* **70**, (1896) II, 171). Die Rk. von KCN-Lsg. auf Cu [siehe ds. Hdb. V, 2, 663] wird beim Umwickeln des Cu mit Pt-Draht stürmisch. W. NERNST (*Ber.* **30**, (1897) 1560). Pt oder sehr wenig H_2PtCl_6 beschleunigt die Entw. von H aus Zn oder Fe und verd. H_2SO_4 bzw. HCl. MILLON (*Compt. rend.* **21**, (1845) 37; *Pogg.* **66**, (1845) 449). — Auf die Literatur über Pt als Aktivierungsmittel des Zn im Marsh'schen Apparat kann hier nur hingewiesen werden. Näheres s. bei F. PETERS (*Handb. d. analyt. Chem., Heidelberg*, II). In Kontakt mit Sn bzw. mit Cd in HNO_3 (D. 1.42 bzw. 1.47) verhindert Pt die Einw. der Säure, die ohne die Kontakt-Wrkg. energisch angreift. SCHÖNN (*Z. anal. Chem.* **10**, 291; *C.-B.* **1871**, 709). — Bei Ggw. von Pt bildet Wasserstoffamalgam an der Luft unter Wärmeentwicklung energisch Wasser. LÖW (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, (1870) 307). — Platinschwamm befördert die Zers. von K_2PtCl_6. E. W. HILGARD (*Z. anal. Chem.* **32**, 184; *C.-B.* **1893** I, 795).

C. *Katalytische Wirkungen auf organische Stoffe.* a) *Allgemeines.* — Historisch-kritische Uebersicht über Metalle als Katalysatoren in der organischen Chemie: L. TRAUB (*Z. angew. Chem.* **23**, 145; *C.-B.* **1910** I, 723). Einen zusammenhängenden Bericht über Hydrogenisation und Dehydrogenisation durch Katalyse mit teilweiser Anwendung der Platinmetalle lieferte P. SABATIER (*Ber.* **44**, (1911) 1984). Zur Geschichte der Hydrierung organischer Verbb. mittels Platinmetallen s. a. R. WILLSTÄTTER u. E. WASER (*Ber.* **43**, (1910) 1177; **44**, (1911) 3427). — Einw. von Platinschwamm auf organische Substanzen bei hohen Tempp.: J. REISET u. E. MILLON (*Compt. rend.* **16**, 1190; *Ann. Chim. Phys.* [3] **8**, 280; *Ann.* **48**, 199; *J. prakt. Chem.* **29**, 365; *Pharm. C.-B.* **1843**, 525). — Durch H und Platinschwarz können solche organischen Verbb. katalytisch hydriert werden, die gegen Permanganat ungesättigt reagieren. H. WIELAND (*Ber.* **45**, (1912) 484 [I]). Diese Ansicht ist falsch. WILLSTÄTTER u. D. HATT (*Ber.* **45**, (1912) 1481). Hydrierung aromatischer Verbb. durch Pt und Wasserstoff: WIELAND (*Ber.* **45**, 2615; *C.-B.* **1912** II, 1727). Zur Reduktion ungesättigter Verbb. bediente sich des Platinschwarzes und Wasserstoffs S. FOKIN (*J. russ. phys. Ges.* **38**, 416; **39**, 608; *C.-B.* **1906** II, 758; **1907** II, 1324; *Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 751). Ueber die katalytische Wirksamkeit bei der Uebertragung von H auf ungesättigte Verbb. s. a. LESPIEAU u. VAVON (*Compt. rend.* **148**, (1909) 1333); H. FOURNIER (*Bull. soc. chim.* [4] **7**, (1910) 23); A. SKITA (*83te Versamml. d. Naturf. Aerzte, Karlsruhe* **1911**; *Chem. Ztg.* **35**, (1911) 1098); E. WINDISCH (*Ueber d. Hydrogenisation ungesättigter organischer Verbb. durch Pt- und Pd-Wasserstoff und die antikatalytische Wrkg. von Fremdstoffen auf den Hydrogenisierungs-Prozeß, Dissert., Erlangen* **1913**). Die Aethylenbindung läßt sich mit H bei Ggw. von Platinschwarz bei gewöhnlicher Temp. reduzieren. So gelingt die Hydrierung des Cholesterins auf diese Weise glatt. WILLSTÄTTER u. G. W. MAYER (*Ber.* **41**, (1908) 2199). Die Ggw. von minimalen Mengen Pt (weit mehr als Ag, Sn usw.) in der Kathoden-Fl. oder als Nd. auf der Kathode (Hg oder Pb) ist besonders dazu geeignet, den Eintritt der Rk. bei elektrischer Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen (von Strychnin und anderen cyklischen Amiden, besonders der Puringruppe) zu hemmen oder ganz zu verhindern. J. TAFEL (*Ber.* **33**, 2209; *C.-B.* **1900** II, 411). — Pt als H-Ueberträger: SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Ann. Chim. Phys.* [8] **4**, (1905) 344, 355, 367, 415). Selektive Dehydrogenisationskatalyse durch Pt: N. ZELINSKY (*Ber.* **45**, (1912) 3678). — Bequeme Vers.-Anordnung bei Reduktionen mit kolloidem Pt (oder Pd): O. STARK (*Ber.* **46**, 2335; *C.-B.* **1913** II, 921).

b) *Kohlenwasserstoffe.* — Katalytische Oxydation von Kohlenwasserstoffen durch Pt: F. C. PHILLIPS (*Am. Chem. J.* **16**, 163; *C.-B.* **1894** I, 852). Einw. von glühendem Pt auf Methan: R. F. MARCHAND (*J. prakt. Chem.* **26**, (1842) 490; *Ann.* **44**, (1842) 277). Durch eine glühende Platinspirale werden Kohlenwasserstoffe bei Ggw. von Luft oxydiert, so CH_4 zu Ameisensäure, Aethylen zu Essigsäure, Toluol zu Bittermandelöl. J. J. COQUILLION (*Compt.

rend. **77**, (1873) 444; *Bull. soc. chim.* [2] **20**, (1873) 493; *Chem. N.* **28**, (1873) 125; *Ber.* **6**, (1873) 1264). Unter Einw. eines glühenden Platindrahts erhält man in einer Atm. der Dämpfe eines der Kohlenwasserstoffe Bzl., Toluol, Xylol oder Cumol neben O: Benzoylwasserstoff und Benzoësäure in wechselnden Mengen; außerdem entstehen CO und CO_2. Coquillion (*Compt. rend.* **80**, 1089; *Chem. N.* **31**, 239; *C.-B.* **1875**, 422). Wrkg. von Platinschwarz auf ein Gemenge von H und Benzoldampf: G. Lunge u. J. Akunoff (*Z. anorg. Chem.* **24**, 191; *C.-B.* **1900** II, 158). Während es Wieland (I) nicht gelang, Bzl., Naphthalin und Anthracen durch H und Platinschwarz zu hydrieren, glückte dies bei Bzl. und seinen Homologen Phenol, Naphthalin, Anilin und Pyrrol Willstätter u. Hatt (*a. a. O.*, 1471), die das Nichtgelingen der Verss. von Wieland auf geringe Verunreinigungen der von ihm angewandten Kohlenwasserstoffe zurückführen. Einw. von Wasserdampf auf durch rotglühenden Platindraht erhitzte Kohlenwasserstoffe: Coquillion (*Compt. rend.* **86**, (1878) 1197; **87**, (1878) 795; *Chem. N.* **38**, (1878) 287; *Bull. soc. chim.* [2] **33**, (1880) 177). Bei der Hydrolyse und Synthese von Fetten durch Platinschwarz wird die Wrkg. des Pt durch HCN sehr stark, durch NaFl nur sehr wenig gehindert. C. H. Neilson (*Am. J. Physiol.* **10**, (1903) 191; *C.-B.* **1904** I, 1633). — Einfluß von Platinmohr auf die Einw. von H auf Acetylen: P. de Wilde (*Bull. Acad. Belg.* **21**, (1866) 31; *Ann. Suppl.* **4**, (1866) 378; *Bull. soc. chim.* [2] **5**, (1866) 175; **12**, (1869) 103). Einw. einer glühenden Platinspirale auf Gemenge von C_2H_2 oder H und Luft: F. Bellamy (*Compt. rend.* **100**, 1460; *J. Chem. Soc.* **48**, 951; *C.-B.* **1885**, 551). Eine Mischung von mindestens einem Metall der Platingruppe mit mindestens einem Metall der Reihe Fe, Ni, Co, Cu, Ag, Mg, Zn, Cd, Al dient als Katalysator für die Darst. von Aethylen und Acetylen. W. Caro (*D. R.-P.* 253160 (1911); *C.-B.* **1912** II, 1954). Acetylen und Aethylen werden unter Einw. von Platinschwarz und H in Aethan verwandelt. De Wilde (*Bull. Acad. Belg.* **37**, (1874) 73; *Ber.* 7, (1874) 354; *Bull. soc. chim.* [2] **21**, (1874) 446). Aethylen und H wirken bei Ggw. von Platinmohr sehr kräftig aufeinander. Dabei ist die Wirksamkeit der Kontaktsubstanz unbegrenzt. [Zahlen im Original.] E. Harbeck u. G. Lunge (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1897) 58). Durch Ggw. von CO wird diese Wrkg. vollständig gehemmt, wohl infolge der B. einer Verb. zwischen CO und Pt. [Näheres s. bei dieser.] Harbeck u. Lunge (*a. a. O.*, 65). Katalytische Einw. von Pt auf die Umwandlung von Aethylen bei Ggw. von Wasserdampf in CO und H: Coquillion u. J. Henrivaux (*J. usines à gaz* **14**, (1890) 355; *Chem. Ztg.* **15**, *Rep.* 22; *C.-B.* **1891** I, 441). Hydrogenisation des Acetylens und Aethylens in Ggw. von Platinschwarz: Sabatier u. Senderens (*Compt. rend.* **131**, 40, 267; *C.-B.* **1900** II, 312, 456; vgl. a. *Bull. soc. chim.* [3] **25**, (1901) 671); von kolloidem Pt: A. Schwarz (*Ueber die katalyt. Hydrogenisation ungesätt. Verbb. durch kolloides Pt und über den Einfluß antikatalyt. Stoffe auf den Hydrogenisations-Prozeß, Dissert., Erlangen* **1912**, 30). Pt beeinflußt im Vergleich mit Thon (beim Leiten durch Röhren) den Charakter der Umsetzung von Aethylen bei höheren Tempp. nicht. V. B. Lewes (*Chem. N.* **69**, 87, 103, 111, 125; *C.-B.* **1894** I, 725). Katalytische Wrkg. der kolloiden Platinmetalle auf die Reduktion des Aethylens: C. Paal u. W. Hartmann (*Ber.* **42**, 2239; *C.-B.* **1909** II, 422). — Platinschwarz vermag mit überschüssigem H Propylen in der Kälte in langer Zeit zu hydrogenisieren. Sabatier u. Senderens (*Compt. rend.* **134**, (1902) 1129). — Platinschwamm besitzt die Fähigkeit, die Dehydrogenisation von Hexamethylenkohlenwasserstoffen hervorzurufen. Zelinsky (*Ber.* **44**, 3121; *J. russ. phys. Ges.* **43**, 1220; *C.-B.* **1911** II, 1794). — Zers. einiger Terpenkörper durch eine glühende Platinspirale: C. Harries u. K. Gottlob (*Ann.* **383**, 228; *C.-B.* **1911** II, 1116). — Katalytische Reduktion von Vinyltrimethylen durch H bei Ggw. von Platinschwarz: N. Demjanoff u. M. Dojarenko (*J. russ. phys. Ges.* **45**, 176; *C.-B.* **1913** I, 2028).

c) *Aldehyde und Ketone.* — Darst. von Formaldehyd mittels Platinkontaktsubstanz s. bei d). — Platinschwarz erhöht das Reduktionspotential von Formaldehyd in alkal. Lsg. [Einzelheiten und Näheres im Original.] A. Bringhenti (*Gazz. chim. ital.* **36**, (1906) I, 213). Hydrierung von Aldehyden und Ketonen sowie von aromatischen und heterocyklischen Stoffen in kolloider Lsg. von Pt: A. Skita u. W. A. Meyer (*Ber.* **45**, (1912) 3589). Platinschwarz wirkt nur sehr schwach katalytisch auf die Ueberführung der Aldehyde und Ketone durch H in Alkohole ein. Sabatier u. Senderens (*Compt. rend.* **137**, (1903) 302). Katalytische Hydrierung des Benzalacetons bei Ggw. von Platinschwarz: G. Vavon (*Compt. rend.* **154**, 1705; *C.-B.* **1912** II, 599). Kontakt-Wrkg. einer glühenden Platinspirale auf Aceton: A. Trillat (*Compt. rend.* **127**, 1495; *C.-B.* **1901** II, 26, 178).

d) *Alkohole.* — Hydrierung olefinischer Alkohole durch H und Pt-Schwarz: E. Bjelouss (*Ber.* **45**, (1912) 627). B. von Formaldehyd aus Methylalkohol unter Einfluß einer kolloiden Lsg. von Pt beim Durchleiten von Luft: A. Glaessner (*Oesterr. Chem. Ztg.* 5, 337; *C.-B.* **1902** II, 731). Platinmetall wirkt gut, mol. in Asbest verteiltes Pt außerordentlich schnell katalytisch auf die Umwandlung von Methylalkohol in Formaldehyd. [Einzelheiten im Original.] E. Orloff (*J. russ. phys. Ges.* **39**, (1907) 1023, 1414; *C.-B.*

1908 I, 1155). S. a. TRILLAT (*Engl. P.* 8575 (1895)). Anwendung von Platinschwamm-Elektroden als Kontakte bei der elektrolytischen Darst. von Alkohol: ANONYMUS (*Pharm. C.-H.* 21, 98; *C.-B.* 1880, 288). Weder Platinmohr noch -schwamm greift A. an. LORD RAYLEIGH u. W. RAMSAY (*Chem. N.* 71, 51; *C.-B.* 1895 I, 469). Oxydation von A. durch Platinschwamm: J. VON LIEBIG (*Ann.* 14, (1835) 133; *Pogg.* 36, (1835) 275). Prodd. der langsamen Verbrennung von A. und Ae. an Platindraht: M. MARTENS (*Bull. Acad. Belg.* 6, (1839) I, 95; *J. prakt. Chem.* 18, (1839) 372). Oydation von A. zu Essigsäure durch Platinsuboxyd, oxydiertes Platinsulfid und metallischen Pt-Staub: J. W. DÖBEREINER (*Schw.* 38, (1823) 321; *Ann. Chim. Phys.* 24, (1823) 91; *Gilb.* 74, (1823) 269). Durch $HMnO_4$ oder $KMnO_4$ gefärbter A. wird beim Schütteln mit Platinmohr sehr schnell entfärbt. C. F. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 75, (1858) 101). Katalytische Spaltung der primären Alkohole der Methanreihe durch Platin: SABATIER u. SENDERENS (*Compt. rend.* 136, 921; *C.-B.* 1903 I, 1118). Platinschwarz (nach LOEW (*Ber.* 23, (1890) 289)) wirkt katalytisch zers. auf die Dämpfe von Alkoholen (Methyl-, Aethyl-, Propyl-A.), auf die alkoh. Lsgg. von Alkoholaten und auf Alkohole in (durch NaOH) alkal. Lsgg., die etwas Alkoholat enthalten. Es bilden sich saure Prodd. (so gibt CH_3OH Formiate, C_2H_5OH Acetate usw.). Die katalytische Wrkg. des Pt hängt von der Menge des Katalysators und der Konz. des Alkoholats ab, sodaß sie mit dem Wachsen dieser Größen (doch nicht in genauer Proportionalität) kleiner wird. Sie nimmt auch in der Reihenfolge vom Methyl- zum Propylalkohol ab. [Ausführliche Zahlenangaben und Einzelheiten im Original.] BRINGHENTI (*a. a. O.*, 198). Mit Luft gemischte Dämpfe von Methylalkohol werden beim Leiten über Pt zu 5.2 % oxydiert. [Vergleich mit der Wrkg. anderer Metalle im Original.] S. FOKIN (*J. russ. phys. Ges.* 45, 286; *C.-B.* 1913 I, 2016). Kontakt-Wrkg. von Platinschwarz mit porösen Körpern auf primäre Alkohole und von einer glühenden Platinspirale auf primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole: TRILLAT (*Compt. rend.* 132, 1227, 1495; *C.-B.* 1901 II, 26, 178). Zusammenfassung der Ergebnisse der katalytischen Oxydation der Alkohole: TRILLAT (*Bull. soc. chim.* [3] 29, 35; *C.-B.* 1903 I, 438). Heißes Pt wirkt beschleunigend nicht nur auf die Oxydation oder Dehydrogenisation von Alkoholen, sondern auch auf Kondensationsvorgänge. TRILLAT (*Compt. rend.* 137, 187; *C.-B.* 1903 II, 480). Ueber die Einw. von Platinmohr auf A. s. a. S. F. HERMBSTÄDT (*Abh. Berl. Akad.* 1831, 285; *J. techn. Chem.* 17, 232; *Pharm. C.-B.* 1833, 587); von Schwamm auf Glycerin und Mannit: DÖBEREINER (*J. prakt. Chem.* 29, (1843) 451). Prodd. der Einw. von Platinmohr auf Mannit: E. F. VON GORUP-BESANEZ (*Ann.* 118, (1861) 257; *J. prakt. Chem.* 84, (1861) 462). — Durch Einw. von Platinschwarz wird wasserfreies Glycerin und ebenso Erythrit oxydiert. E. GRIMAUX (*Bull. soc. chim.* [2] 45, (1886) 481; *Compt. rend.* 104, (1887) 1276; *C.-B.* 1887, 629). Ueber ein Prod. der Oxydation von Erythrit durch Platinmohr: E. SELL (*Compt. rend.* 61, (1865) 741; *J. prakt. Chem.* 97, (1866) 251).

e) *Säuren und Salze.* — Wrkg. von Platinschwarz auf Ameisen-, Essig- und Oxalsäure: J. W. DÖBEREINER (*Schw.* 63, (1831) 232); Nachtrag dazu von F. W. SCHWEIGGER-SEIDEL (*Schw.* 63, (1831) 234). — Platinschwamm zers. *Ameisensäure* katalytisch von 120° ab. Die Zers. ist vollständig bei 215°. P. SABATIER u. A. MAILHE (*Compt. rend.* 152, 1212; *C.-B.* 1911 II, 16). Unter dem Einfluß von Platinelektroden (bei Leitfähigkeitsmessungen) wird Uranylformiat zersetzt. C. DITTRICH (*Dissert.*, *Leipzig* 1899; *Z. physik. Chem.* 29, (1899) 458). — Beim Leiten von Dämpfen von roher *Essigsäure* zusammen mit Luft über Platinschwarz wird die Säure von sämtlichen empyreumatischen Substanzen befreit. BEHRENS (*Engl. P.* 3392 (1901)). — Platinschwamm verbrennt *Weinsäure* schon bei 160° bis 250°. MILLON u. REISET (*Compt. rend.* 16, (1843) 1190). Wrkg. von Platinschwamm auf *Wein-*, *Trauben-* und *Bernsteinsäure*: DÖBEREINER (*Ann.* 53, (1844) 145). — Platinschwarz wirkt katalytisch auf die Umwandlung von *Maleinsäure* beim Erhitzen mit W. in Fumarsäure. O. LOEW u. K. ASŌ (*Bull. Coll. Agric. Tokyo* 7, 1; *C.-B.* 1906 II, 492). — Pt zers. in pulvriger oder schwammiger Form *Oxalsäure*, doch nicht so stark wie Pd [Zahlenangaben im Original], O. ŠULC (*Z. physik. Chem.* 28, (1899) 721); als Schwamm bedeutend schneller Oxalat-Lsgg. und die Nioboxalsäure, wobei die Geschwindigkeit stark mit der Verd. zunimmt. F. RUSS (*Z. anorg. Chem.* 31, (1902) 85). — Platinschwarz ist katalytisch wirksam beim Einleiten von H in eine aeth. Lsg. von *Oelsäure* auf die B. von Stearinsäure. [Zahlenangaben im Original.] S. FOKIN (*J. russ. phys. Ges.* 39, 607; *C.-B.* 1907 II, 1324). Unter Anwendung von platinierten Pt-Kathoden wird die elektrolytische Reduktion ungesättigter Fettsäuren und ihrer Ester (z. B. von Oelsäure zu Stearinsäure) erzielt von C. F. BOEHRINGER U. SÖHNE (*D. R.-P.* 187788 (1906); 189332 (1906); *C.-B.* 1907 II, 1287; 1908 I, 185). — *Zimtsaures Na* wird bei Ggw. von kolloidem Pt durch H schon bei gewöhnlicher Temp. zu Hydrozimtsäure reduziert, doch langsamer als bei Ggw. von Palladium. C. PAAL u. J. GERUM (*Ber.* 41, (1908) 2281). — *Phenylpropiolsäure* wird stufenweise reduziert, PAAL u. HARTMANN (*Ber.* 42, 3930; *C.-B.* 1909 II, 1807); SCHWARZ (*Dissert.*, 55); bei gewöhnlicher Temp. durch Zinkstaub und 50%ige Essigsäure bei Ggw. von sehr wenig Pt in Zimtsäure ver-

wandelt. E. Fischer (*Ann.* **386**, 374; *C.-B.* **1912** I, 885). — Während die Reduktion des *Tetrahydroterephtalsäureesters* mit nach Loew (*Ber.* **23**, (1890) 289) [s. S. 57] dargestelltem Platinschwarz nicht gelingt, glückt sie (wenn auch langsamer als beim Pd) mit einem Schwarz, das man durch Reduktion von $(NH_4)_2PtCl_6$ mit Ameisensäure und Alkali erhält. N. Zelinsky u. N. Glinka (*Ber.* **44**, (1911) 2311; *J. russ. phys. Ges.* **43**, (1911) 1084). — Durch katalytische Einw. von Platinasbest kann *Isobutylbromid* bis zu 85% in Tertiärbutylbromid übergeführt werden. R. F. Brunel (*Ber.* **44**, (1911) 1005).

f) *Stickstoff-Verbindungen.* — Mit Pt als Ueberträger des H läßt sich *Blausäure* zu Methylamin reduzieren. H. Debus (*Ann.* **128**, 200; *J. B.* **1863**, 407). HCN wird bei Ggw. von H und platiniertem Pt in saurer Lsg. völlig zu Methylamin reduziert. [Einzelheiten im Original.] H. G. Denham (*Z. physik. Chem.* 72, (1910) 675). Diese Reduktion unter Anwendung kolloider Metalle der Platingruppe: J. D. Riedel (*D. R.-P.* 264528 (1912); *C.-B.* **1913** II, 1349). — Unter der Einw. einer glühenden Platinspirale zerfallen *Amine* der Fettreihe in Nitrit, Nitrat und Aldehyd. Die tertiären Amine sind dabei weniger leicht oxydierbar als die primären und sekundären. Anilin wird kaum zers. Dagegen werden aromatische Amine, die Alkylreste enthalten, leicht oxydiert. Trillat (*Compt. rend.* **136**, 54; *C.-B.* **1903** I, 438). — Darst. von *Harnstoff* aus Bzl., NH_3 und Luft bei Ggw. von erhitztem Pt: J. M. Thomson (*Chem. N.* **43**, 244; *C.-B.* **1881**, 405). — Mit H beladenes Pt reduziert *Nitrobenzol* zu Anilin. Gladstone (*Chem. N.* **37**, (1878) 245). Reduktion von Nitrobenzol an Platinelektroden: H. J. S. Sand (*Phil. Mag.* [6] **9**, (1904) 20; *C.-B.* **1905** I, 322). Die Reduktion von Nitrobenzol durch H bei Ggw. von kolloidem Pt zu Anilinchlorhydrat verläuft bei Zimmer-Temp. viel langsamer als bei Ggw. von Pd. Der Unterschied in der Wrkg. beider kolloider Metalle vermindert sich jedoch in der Wärme sehr erheblich. [Zahlenangaben und Einzelheiten im Original.] Paal u. Gerum (*Ber.* **40**, (1907) 2215). — Oxydation von *p-Nitrotoluol* an Platinelektroden zu p-Nitrobenzylalkohol: Elbs (*Z. Elektrochem.* 2, (1896) 522).

g) *Zucker und Stärke.* — Pt wirkt katalytisch beschleunigend (doch langsamer als Pd, Rh, Os) auf die Inversion des Rohrzuckers. B. Rayman u. O. Šulc (*Z. physik. Chem.* 21, (1896) 481; *C.-B.* **1897** I, 219). S. a. Vondráček (*Z. physik. Chem.* **50**, 560; *C.-B.* **1905** I, 596). Die katalytische Wrkg. des Pt (mit Formaldehyd aus $PtCl_4$ reduziert und bei 100° getrocknet) auf die Inversion des Rohrzuckers ist bei 99° viel größer als die des Pd. Bei an der Luft ausgeglühtem Metall verläuft die Inversion in den ersten 3 Stunden ziemlich langsam und fängt erst nach der dritten Stunde an stärker zu wirken. [Zahlen und Kurve im Original.] Fr. Plzák u. B. Hušek (*Z. physik. Chem.* **47**, (1904) 737). Ueber die Einw. von Platinschwarz auf Zucker s. a. M. Traube (*Ber.* **7**, (1874) 115; *Z. anal. Chem.* **13**, (1874) 349); Döbereiner (*J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 451). Platinschwarz spaltet bei 40° sterilisierte Stärke und liefert dabei wahrscheinlich Maltose. Die Prodd. der Hydrolyse hemmen den weiteren Abbau. Die Wrkg. des Pt nimmt mit steigender Stärke-Konz. ab. C. H. Neilson (*Am. J. Physiol.* **15**, 412; *C.-B.* **1906** I, 1152).

h) *Verschiedenes.* — Durch Pt und H wird Diäthylperoxyd zu Aethylalkohol, Benzoperoxyd zu Benzoesäure reduziert. R. Willstätter u. E. Hauenstein (*Ber.* **42**, (1909) 1850). — Ueber die Reduktion von Phyten, ungesättigten Alkoholen und Benzoesäure durch H und Platinschwarz s. Willstätter u. E. W. Mayer (*Ber.* **41**, (1908) 1477). — Katalytische Wrkg. auf die Oxydation von Leinöl: S. Fokin (*J. russ. phys. Ges.* **39**, 609; *C.-B.* **1907** II, 1365). — B. von H_2S aus formaldehydschwefligsaurem Na durch Platinschwarz. Löw (*Ber.* **23**, 3125; *C.-B.* **1890** II, 944; *J. Chem. Soc.* **60**, (1891) 237). Die elektrolytische Reduktion von Kaffeïn in schwefelsaurer Lsg. mit Pb-, (Sn-, Cd-, Hg-)Kathoden wird durch Zusatz von 0.008 bis 0.04 mg Pt schon erheblich ungünstig beeinflußt. Die Vergiftung bleibt sowohl bei schwammigen wie bei polierten Pb-Kathoden bestehen. J. Tafel u. K. Naumann (*Z. physik. Chem.* **50**, 713; *C.-B.* **1905** I, 792). — Pt wirkt auf die S-Addition des Kautschuks nicht ein. C. O. Weber (*Gummi-Ztg.* **18**, (1903) 255; *C.-B.* **1904** I, 375). — Die katalytischen Wrkgg. von Pt- und Pd-Mohr auf die Spaltung des Benzoïns sind verschiedene: Bei Pd ist der Hauptbestandteil des abgespaltenen Gases CO, bei Pt dagegen H. Danach begünstigt das Pt also die unter Entw. von H verlaufende Benzilspaltung, das Pd die Benzolspaltung, beide unter Beschleunigung der Benzophenonspaltung. [Ueber den Einfluß der Temp., der Zeit, der Verd. und über die erhaltenen festen und fl. Zers.-Prodd. s. das Original.] E. Knoevenagel u. A. Tomasczewski (*Ber.* **36**, (1903) 2831). — Elektrisch dargestelltes kolloides Pt-Sol katalysiert bei 70° stark die sogenannte Schardingersche Rk. (bei der Methylenblau von Formaldehyd reduziert wird), indem es die gleiche Wrkg. dabei ausübt wie ein Milchenzym. Die Geschwindigkeit der Rk. sinkt stark, wenn das Verhältnis zwischen Formaldehyd und Pt-Sol zu groß gewählt wird. Durch Gifte (HCN, $HgCl_2$, J, H_2S, KCl) wird das Pt in seiner Wrkg. gelähmt. Zusatz von Natriumformiat beschleunigt die Reduktion des Methylenblaus durch Formaldehyd bei der Platin-

katalyse außerordentlich stark. Mit Pt-Katalyse kann auch freie Ameisensäure anstelle des Formaldehyds zur Reduktion des Methylenblaus benutzt werden. Diese Katalyse tritt schon bei 25° sehr schnell und gut meßbar auf. Die Geschwindigkeit der Rk. (benutzt wurde wegen der stark lähmenden Eigenschaft von Chlorionen das Sulfat des Methylenblaus) steigt nur dann mit der Konz. der Substrate Methylenblau und Ameisensäure, wenn die relative Konz. des Platinkatalysators nicht zu klein ist. Von einem gewissen Werte der Konz. des Pt an aber nimmt sie sehr stark zu. Die Zugabe von Alkaliformiat beschleunigt, die von H-Ionen verlangsamt die Rk. Für je 10° Erhöhung der Temp. verdoppelt sich im Gebiete 15° bis 35° bei nur kurzer Vorwärmung die Geschwindigkeit der Rk. Dagegen setzt vorheriges Kochen des Platinsols seine Wirksamkeit erheblich herab. Spuren von AgCl, Cl-Ionen ($^1/_{1100}$ n.), J ($^1/_{110000}$ n.), KCN ($^1/_{1000000}$ n.), $HgCl_2$ ($^1/_{250000}$ n.), H_2S ($^1/_{110000}$ n.) zeigen auch hier erhebliche giftige Wrkg. [Zahlreiche Einzelheiten, im Vergleich mit der Katalyse durch Enzyme, im Original] G. BREDIG u. F. SOMMER (*Z. physik. Chem.* **70**, (1910) 63). — Pt wirkt in sehr fein pulverisiertem Zustande katalytisch auf die Oxydation des Guajakharzes [die Oxydation von Guajak durch Platinschwamm wird schon von SCHÖNBEIN (*Pogg.* 67, (1846) 233) erwähnt], Guajacols, Naphthols und der Oxalsäure. Es wirkt stark katalytisch auf die Oxydation von alkoh. Guajakharz-Tinktur durch H_2O_2. Ebenso steigert es bei Abwesenheit von H_2O_2 die Oxydation von Hydrochinon, Pyrogallol (im Gegensatz zu allen andern angewandten Kolloiden, Au, Ag, Mn, Collargol, Hyrgol, $Fe(OH)_3$, Bi, As_2S_3, HgCl) und Paraphenylendiamin, beschleunigt dagegen nicht die Oxydation des Tyrosins. Ferner wird durch kolloides Pt die Oxydations-Wrkg. der Laccase auf Pyrogallol und Paraphenylendiamin und der Tyrosinase auf Tyrosin erhöht. C. FOÀ u. A. AGGAZZOTTI (*Biochem. Z.* **19**, (1909) 51). Nach BREDIG dargestellte kolloide Pt-Lsg. wirkt aktivierend auf die Oxydationsfähigkeit von Cu-Salzen gegen Guajakharz, Paraphenylendiamin, von $Fe^{\cdots}$-Salzen gegen Guajakharz, KJ-Stärke-Lsg., Phenylendiamin, Guajakol, Aloïn, von $HgCl_2$ gegen Guajakharz, Guajakol, Pyrogallol, von $AgNO_3$ gegen Guajakharz, Guajakol, von CrO_3 gegen KJ-Stärke-Lsg., Pyrogallol, Phenylendiamin, von Hypochloriten gegen Guajakharz, Aloïn, von Chloraten gegen Pyrogallol, Phenylendiamin, Guajakol, Aloïn, von Bromaten gegen Pyrogallol, Phenylendiamin, Aloïn, von Jodaten gegen Pyrogallol, Phenylendiamin, Guajakol, Aloïn, von HNO_3 und Nitraten gegen KJ-Stärke-Lsg., Pyrogallol, Phenylendiamin, Guajakol, von Permanganaten gegen Guajakharz, Phenylendiamin, Aloïn, von Benzoylperoxyd gegen Indigo, Guajakharz, Aloïn, von Chinon gegen Guajakharz, Pyrogallol, Aloïn. E. SCHAER (*Ann.* **323**, (1902) 39; *Arch. Pharm.* **239**, (1901) 625). Das kolloide Pt bewirkt die Bläuung der Guajakonsäure direkt durch Oxydation, aber vermittelt auch den Uebergang des aktiven O vom Guajakharz zur Guajakonsäuregruppe. L. LIEBERMANN (*Arch. Physiol.* **104**, 233; *C.-B.* **1904** II, 882). — Reduktion von Dimethylgratanin zu Dimethylaminocyclooctan mit Hilfe von H und Platinmohr: WILLSTÄTTER u. E. WASER (*Ber.* **43**, (1910) 1177). — Katalytische Hydrierung von Urushiol mit H und Platinschwarz: R. MAJIMA (*Ber.* **45**, (1912) 2727). — Kolloides (elektrisch dargestellte Lsg. mit 0.1 % Pt) wirkt auf die Verdauung von Edestin (einem krist. verhältnismäßig reinem Pflanzeneiweiß) durch Pepsin schon bei mäßiger Verd. nicht mehr hemmend ein. [Zahlen im Original.] L. PINCUSSOHN (*Biochem. Z.* **8**, (1908) 395). — Die Leberautolyse wird in Ggw. von kolloidem Pt beschleunigt, M. ASCOLI u. G. IZAR (*Biochem. Z.* **5**, (1907) 394); die peptische Verdauung der Proteinsubstanzen nicht beeinflußt oder sogar gehemmt. PINCUSSOHN. — Wrkg. von platiniertem Pb und Zn auf bei 100° bromierte Eiweißkörper: W. KNOP (*Sitzungsber. Sächs. Akad. 27. Januar* **1879**; *C.-B.* **1879**, 587). — Einfluß von Pt auf die Spaltung von Salicin und Amygdalin: C. H. NEILSON (*Am. J. Physiol.* **15**, 148; *C.-B.* **1906** I, 989). Alkaloidhydrierungen mit Hilfe von kolloidem Pt (aus $PtCl_4$-Lsg.): A. SKITA u. H. H. FRANKE (*Ber.* **44**, (1911) 2862). — Endlich sei hier noch auf den Gebrauch des Pt als O-Ueberträger bei der organischen Elementaranalyse hingewiesen. [Näheres bei Verwendung.]

VI c, 2. Okklusions- und Absorptionserscheinungen. — [Vgl. a. Abschnitt VI c, 1.] — A. *Allgemeines.* — Jedes Pt enthält in gewöhnlichem Zustande sehr viel Gas okkludiert, das es nur äußerst schwer wieder abgibt. Das Gasvolumen, das okkludiert ist, beträgt rund das 80-fache des eigenen. Gasfreies Pt kann sich von neuem mit Gas beladen. Die chemische Beschaffenheit der Gase scheint, außer H, wenig Einfluß auszuüben. Die Menge ist bei CO, O und Luft ähnlich der vor der neuen Beladung durch Glühen entzogenen. H wird in viel größerer Menge okkludiert: von einem Blech, das noch etwas natürlich okkludiertes Gas enthält, 127 Vol., von einem völlig gasfreien über 200 Volume. A. BERLINER (*Wied. Ann.* **35**, (1888) 807). Kritik dieser Verss. bei L. MOND, W. RAMSAY u. J. SHIELDS (*Phil. Trans.*

[A] **186**, (1895) 657; *Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 59 [I]). Bei gewöhnlicher Temp. gibt Platinfolie beim Auspumpen keine meßbare Gasmenge ab, beim Erhitzen zu dunkler Rotglut (das Vol. des Pt = 1 genommen) 0.4 Vol. (0.3 Vol. CO_2, Spur O, 0.1 durch pyrogallussaures Alkali nicht absorbiert). MOND, RAMSAY u. SHIELDS (I, 26). Unter analogen Verhältnissen betragen die Absorptionskoeffizienten nach D. TOMMASI (*Rend. Ist. Lombardo* [2] **11**, (1878) 128; *Monit. scient.* **21**, (1879) 866; *Ber.* **11**, (1878) 811) für

H	O	SO_2	CO
1.75	9.35	9.42	65.00

— Ueber das Lösen von Gasen in Platindraht bei der Elektrolyse von 5%ig. H_2SO_4 s. H. SCHLESINGER (*Physikal. Z.* **10**, (1909) 213). — Die von 150 g *Platinschwamm* okkludierte Gasmenge beträgt 17 ccm, wovon 15.3 ccm von KOH absorbiert werden und nur der Rest aus „unverbrennbaren" Gasen besteht. Es scheint also fast die Gesamtmenge des entwickelten Gases von einer unvollständigen Waschung des Schwamms herzukommen. Gewöhnliches Handelsplatin (144 g) enthielt 10.2 ccm Gas (0.47 H, 3.67 Methan, 4.05 CO, 0.70 CO_2, 1.31 N); eine Legierung von Pt mit Ir (wohl von den Prototypen stammend) 9.80 bzw. 7.20 ccm Gas (3.65, 2.64 H; 0.87, 0.31 CH_4; 3.60, 3.19 CO; 0.60, 0.51 CO_2; 1.08, 0.55 N). B. DELACHANAL (*Compt. rend.* **148**, (1909) 563). Die Aufnahme von O und H durch Pt ist auf die B. von bei höheren Tempp. zerfallenden Verbb. des Pt mit H und O zurückzuführen. [Näheres bei diesen.] M. BERTHELOT (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1377; *Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, (1883) 519; *Bull. soc. chim.* [2] **39**, (1883) 109; *J. B.* **1882**, 60). — Blankes Pt kondensiert auf seiner Oberfläche Luft, die sich durch Reiben entfernen läßt. J. L. SMITH (*Chem. N.* **31**, (1875) 55). Ueber den Zustand von O und H in Platin s. E. BOSE (*Z. physik. Chem.* **34**, 700; *C.-B.* **1900** II, 833). — Kondensation von elektrolytisch entwickelten Gasen in Platin: CAILLETET u. COLLARDEAU (*Compt. rend.* **119**, (1894) 830). — Absorptive Eigenschaften von Platin: W. SKEY (*Trans. New Zealand Inst.* **3**, (1870) 221). — Theoretische Erklärung der Aktivität des Pt durch Okklusion von Gasen und durch elektrolytische Polarisation: H. SCHRÖDER (*Pogg. Ergänz.* **5**, 87; *C.-B.* **1871**, 555).

B. *Okklusion von Wasserstoff.* a) *Allgemeines.* — In betreff der Aufnahme von H herrschen bei Pt ganz ähnliche Verhältnisse wie beim Palladium. F. WINTELER (*Z. Elektrochem.* **4**, (1897/98) 339). Die Absorptionsfähigkeit für H kommt allen Platinmetallen, soweit sie untersucht wurden (außer Os und Ru) zu. Doch kann diese Eigenschaft, besonders beim Pd, Rh und Ir, unter noch unbestimmten Umständen, verschwinden. TH. WILM (*Zur Chem. d. Platinmetalle, Magister-Abhandlung, Dorpat* (*St. Petersburg*) **1882**, 83). — Pt absorbiert unter gleichen Verhältnissen mehr H als Sauerstoff. BECQUEREL (*Compt. rend.* **70**, 1313; *C.-B.* **1870**, 523).

b) *Kompaktes Platin.* — Die Löslichkeit von H in Pt ist vermutlich sehr klein. A. SIEVERTS (*Z. Elektrochem.* **16**, (1910) 709). Die von einem 0.4 mm dicken Draht beim Erhitzen aufgenommene Menge ist sehr gering. [Zahlen im Original.] A. SIEVERTS (*Z. physik. Chem.* **60**, (1907) 185). Pt löst H bei Zimmer-Temp., M. BODENSTEIN (*Z. physik. Chem.* **46**, (1903) 736; *Z. Elektrochem.* **16**, (1910) 713); nicht. Vielleicht beruhten die von BODENSTEIN gef. Ergebnisse auf Diffusionserscheinungen. SIEVERTS u. E. JURISCH (*Ber.* **45**, (1912) 226). Pt absorbiert bei Zimmer-Temp., nachdem es vorher gut in der Leere ausgeglüht ist, etwa 1/4 soviel H als Pd unter den gleichen Umständen. BERLINER (*a. a. O.*, 781; *C.-B.* **1889** I, 7). Durch sehr lange Einw. sättigt sich Pt auch bei gewöhnlicher Temp. mit H ebenso weitgehend wie bei höheren Tempp., nur in viel längerer Zeit. Sättigung wird erreicht im Mittel mit dem 8.4 fachen Vol. des Pt an Wasserstoff. [S. unten die Zahlenangaben.] A. MIOR (*N. Cimento* [4] **9**, (1899) 74). [S. a. die unten folgenden Zahlenangaben von ANELLI.] Pt absorbiert H bei Rotglut und hält ihn bei gewöhnlicher Temp. gebunden, aber verliert ihn beim Glühen in der Leere. Dabei verändert es sein Aussehen nicht, erscheint aber nach dem Austreiben des H weiß und mit

Bläschen bedeckt. T. GRAHAM (*Phil. Mag.* [4] **32**, 401, 503; *J. B.* **1866**, 48). Nimmt als Kathode bei der Elektrolyse des W. ebenfalls H auf (bei einem Vers. 2.19 Vol.) und gibt ihn erst fast bei Rotglut in der Leere oder als Anode in der Zersetzungszelle ab. GRAHAM (*Phil. Mag.* [4] **36**, 63; *J. B.* **1868**, 139). Bei dieser Kondensation des H bedeckt es sich mit Platinmohr, aus dem sich auch noch nach Unterbrechung des Stromes Gase entwickeln. F. WINTELER (*Z. Elektrochem.* **4**, (1897/98) 341). Das Gleichgewicht zwischen Pt und H stellt sich bei hohen Tempp. sehr schnell ein. SIEVERTS u. JURISCH (*a. a. O.*, 223). Die Absorption von H durch (geschm. verarbeitetes) Pt ist bei Rotglut klein, im Mittel 17 % von dem Vol. des Metalls. Grauer Platinschwamm schloß auf 1 Vol. 1.48 Vol. H ein, geschweißtes Pt 5.53, 4.93, 3.83 Vol. H, ein anderes Stück 2.28 Vol. H, also viel mehr als das geschm. Metall. Platinfolie nimmt bei 230° 1.45 Vol., bei 100° 0.76 Vol. H auf. TH. GRAHAM (*Phil. Trans.* **156**, (1866) 399; *Proc. Roy. Soc.* **15**, (1866) 223; *Pogg.* **129**, (1868) 588; *J. prakt. Chem.* **99**, (1867) 126). Dasselbe Blech, das in 3 Stunden bei 100° 0.76 Vol. H absorbiert, nimmt bei 230° 1.45 Vol. auf. GRAHAM (*Chem. physic. research., Edinburgh* **1876**, 260) bei MIOR (*a. a. O.*, 67)). Das Vol. des okkludierten H (Vol. des Pt = 1) beträgt: von Draht bei Rotglut 0.13 bis 0.21, von verarbeitetem Platin (Tiegel usw.) bei Rotglut 2.3 bis 5.5, von Folie bei 230° 1.45, von Folie bei 97° bis 100° 0.76, GRAHAM (*Ann. Suppl.* **5**, (1867) 46); von Blech 1, BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, (1883) 513); von vorher in der Leere entgastem Blech bei Zimmer-Temp. 204 bis 271, BERLINER (*a. a. O.*, 807); von 0.025 mm starker Folie bei Rotgut und Zimmer-Temp. Null. MOND, RAMSAY u. SHIELDS (I, 26). — Pt absorbiert (in Drahtform 1 mm dick) bei den Tempp. t° die (auf 0° und 760 mm Druck bezogenen) p ccm H [Kurve im Original], gemessen bei gewöhnlicher Temp.:

t°	21.10	26.89	33.61	39.37	43.22	48.02	48.98
p	0.007806	0.008636	0.032250	0.003684	0.004303	0.000046	0.000823
t°	56.66	61.46	67.23	73.95	94.12	99.10	108.50
p	0.006177	0.018710	0.060000	0.122850	0.156730	0.110536	0.136830

t°	114.70	119.50	127.80	132.60	140.50	149.50
p	0.117270	0.099850	0.107850	0.102022	0.131050	0.148248
t°	156.20	163.70	169.10	177.70	184.80	191.10
p	0.134548	0.207030	0.211700	0.201670	0.239080	0.248970

[Ueber die weitere Steigerung der Absorptionsmenge bis zu den Tempp. der Verss. von GRAHAM vgl. das Original.] L. ANELLI (*N. Cimento* [4] **4**, (1896) 268). Behandelt man Pt (in Blattform, 3.206 g, vom Vol. 0.155 ccm und einer ungefähren Oberfläche von 400 qcm) bei verschiedenen Tempp. t° [13] = 11° bis 14°, [23] = 20° bis 26°, [18] = 26° bis 10° mit H verschieden lange Zeit (z Stunden, die mit *) bezeichneten Zeitangaben sind Tage), so werden okkludiert im einzelnen jedesmal v_1, im ganzen v_2 cmm:

t°	[13]	50	60	75	75	75	100	100	100	[23]	100	100	100
z	7*)	1	1	2	2	2	1	1	1.5	32*)	7.2	12	12
v_1	3	0	0	5	10	4	29	7	46	172	800	273	14
v_2	3	3	3	8	18	22	51	58	104	276	1076	1349	1363

t°	125	165	225	250	330	[18]	100	100
z	9	7	2.7	9	8.7	130*)	16	16
v_1	0	0	8	5	22	30	—15	0
v_2	1363	1363	1371	1376	1398	1428	1413	1413

[Weitere Zahlenangaben im Original.] MIOR. Die Löslichkeit von H in Pt nimmt mit steigender Temp. zu. 100 g Platindraht (reinster) absorbieren [Mittelwerte] bei den Tempp. t° die folgenden Mengen H:

t°	409	827	1033	1136	1239	1342
mg H	0.006	0.009	0.021	0.036	0.055	0.084

Wahrscheinlich nimmt das Absorptionsvermögen mit steigender Temp. bis zum Schmp. des Pt weiter zu. Durch Extrapolation erhält man für die Menge des von festem Pt bei seinem Schmp. gelösten H: 0.45 mg. Verglichen mit der Absorption von H durch Cu, Fe, Ni ist das Absorptionsvermögen des Pt bei weitem am kleinsten. Bei konstanter Temp. und wechselndem Druck sind die absorbierten Mengen [Zahlen im Original] nicht dem Druck, sondern der Quadratwurzel aus ihm proportional. Aus der Tatsache, daß auch die Diffusionsgeschwindigkeit [Näheres s. dort] des H durch Pt bei konstanter Temp. der Wurzel aus dem Gasdruck proportional ist, läßt sich die Annahme machen, daß der H vom Pt in Form von Atomen gelöst wird. SIEVERTS u. JURISCH (*a. a. O.*, 224). — Gezogenes Pt zeigt die Eigenschaft der Okklusion von H beim Glühen nicht. Die beobachtete Erniedrigung des Schmp. in strömendem H um 250° bis 300° ist auf Verunreinigungen des Pt durch C zurückzuführen, der aus Kohlenwasserstoffen etc. stammt, die von dem H aus Schläuchen, Dichtungsfett usw. mitgerissen werden. M. VON PIRANI u. A. R. MEYER (*Z. Elektrochem.* **16**, (1910) 444). — Sehr wahrscheinlich hat Pt auch in fl. Zustande ein Lösungsvermögen für Wasserstoff. A. SIEVERTS u. W. KRUMBHAAR (*Ber.* **43**, (1910) 899). — Auch in Lsgg. hat Pt ein Okklusionsvermögen für H, welche Eigenschaft sich zum Nachweis des H benutzen läßt. C. ZENGHELIS (*Z. anal. Chem.* **49**, (1910) 729).

c) *Fein verteiltes Platin.* — Während die Absorption von H durch kompaktes Pt bei hohen Tempp. sicherlich als echter Lösungsvorgang aufzufassen ist, handelt es sich bei der Aufnahme von H durch Mohr wahrscheinlich vorwiegend um eine Adsorption des Gases, zum Teil auch um rein chemische Vorgänge, z. B. die B. von PtO. SIEVERTS u. JURISCH (*a. a. O.*, 228). Platinmohr (D. 21.5) nimmt das 49.30 fache seines Vol. H auf, G. NEUMANN u. F. STREINTZ (*Ber. Wien. Akad.* [IIb] **100**, (1891) 629; *Wied. Ann.* **46**, (1892) 431); das 77.14- bzw. 63.14 fache, G. NEUMANN (*Ber. Wien. Akad.* [IIb] **101**, (1892) 52); etwa 310 Vol., unabhängig von dem H, der mit dem im Schwarz enthaltenen O Wasser bildet, etwa 110 Vol. Diese Menge wird durch Anwesenheit zufälliger Unreinheiten, wahrscheinlich Fett usw., stark beeinflußt. Auch bei vermindertem Druck absorbiert Platinschwarz eine gewisse Menge H. Eine Verstärkung des Drucks auf $4^1/_2$ Atm. bewirkt bei schon mit H beschicktem Platinschwarz nur eine weitere Absorption von 1 Vol. Beim Erhitzen wird eine große Menge des absorbierten H abgegeben, der beim Abkühlen dann nur zum Teil wieder absorbiert wird. Ein Teil des absorbierten H kann bei gewöhnlicher Temp. mittels der Pumpe entfernt werden (doch nur bei Verminderung des Drucks auf etwa 300 mm). Der größte Teil wird in der Leere bei etwa 300° abgegeben; zur völligen Austreibung ist Rotglut nötig. Beim Erhitzen von mit H beschicktem Platinschwarz in H wird ein Teil des Gases sofort frei. [Ausführliche Zahlenangaben und Kurven im Original.] MOND, RAMSAY u. SHIELDS (I, 60; *Proc. Roy. Soc.* [A] **58**, (1895) 242; *Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 178; *J. Chem. Soc.* **68**, (1895) II, 492). Platinschwarz absorbiert bei —78° weniger H und ebenso weniger CO als bei +15°, zum mindesten unendlich viel langsamer. Im Mittel ist die Absorption des CO bei niedriger Temp. größer als die des H. Der Temp.-Einfluß ist bei H größer als bei CO. [Zahlenangaben und Kurven im Original.] A. VON HEMPTINNE (*Bull. Acad. Belg.* [3] **36**, (1898) 155; *Z. physik. Chem.* **27**, (1898) 434, 438). — Platinschwamm vermag außer O auch H und vielleicht andere Gase in seinen Poren zu verdichten. Er entwickelt beim Darüberleiten von H viel Wärme. Nach dem Erkalten des Metalls erhält man bei folgendem Luftzutritt neue Erwärmung und reichliche W.-Bildung. TH. WILM (*Zur Chem. d. Platinmetalle, Magister-Abhandlung, Dorpat* (*St. Petersburg*) **1882**, 85). Die bei der Aufnahme von H durch Platinschwarz in einzelnen Anteilen bis zur Sättigung frei gemachte Wärme ist für die einzelnen Teile verschieden, 23 075 cal. im ersten, 13 528 im vierten Vers. für ein Aeq. H. Der H bildet im Pt allmäh-

lich weniger dicht werdende Schichten. Es handelt sich um ein Phänomen von Kapillaraffinität. [Weitere Zahlen und Einzelheiten in den Originalen.] P. A. FAVRE (*Compt. rend.* 77, (1873) 649; *Ann. Chim. Phys.* [5] 1, (1874) 256; *Compt. rend.* 78, (1874) 1257). Der von FAVRE vermutete Unterschied in den Wärmetönungen existiert nicht. Das allmähliche Kleinerwerden ist auf die Ggw. von O zurückzuführen. Für die Absorptionswärme von 1 g H erhält man (Mittelwert, innerhalb 1 bis 2% richtig) 68.8 Kal. oder 137.6 Kal. auf 1 g-Mol.; für O analog (aber nicht so sicher wie bei H) 11 Kal. oder 276 Kal. auf 1 g-At. [Einzelheiten im Original.] MOND, RAMSAY u. SHIELDS (*Z. physik. Chem.* 25, (1898) 666, 667, 682 [II]). Die Absorptionsfähigkeit von durch Glühen von Platinschwarz bei Rotglut dargestelltem Platinschwamm für H und für O ist größer als die von durch Glühen von $(NH_4)_2PtCl_6$ darstgestelltem; Erhitzen beschleunigt die Absorption. [Zahlen im Original.] MOND, RAMSAY u. SHIELDS (I, 28). Durch teilweise Umwandlung des Mohrs in Schwamm beim Erwärmen über 180° wird die Absorptionsfähigkeit für H verringert. VON HEMPTINNE (*a. a. O.*, 432). Beim Erkalten von auf 100° bzw. 250° erhitztem Mohr wird dieselbe Menge H, die bei der höheren Temp. abgegeben war, wieder aufgenommen. E. HARBECK u. G. LUNGE (*Z. anorg. Chem.* 16, (1897) 32). Mit H beschicktes Platinschwarz wandelt sich bei niedrigerer Temp. in Schwamm um als unbeschicktes. H läßt sich viel leichter von Platinschwarz abpumpen als O: Bei 300° werden etwa $^5/_6$ der gesamten absorbierten Menge abgegeben. MOND, RAMSAY u. SHIELDS (I, 37). — Platinasbest okkludiert bei der Temp. der fl. Luft nur wenig mehr H als bei Zimmertemperatur. H. BAERWALD (*Ann. Phys.* [4] 23, 105; *C.-B.* 1907 II, 202). — Setzt man H in einer Plücker'schen Röhre dem elektrischen Funkenstrom aus, so wird es von dem von den Elektroden auf die Röhrenwandung stäubenden Pt leicht absorbiert. M. W. TRAVERS (*Proc. Roy. Soc.* 60, (1896/97) 449). Bei Zerstäubung von Pt durch Entladungen in H scheint letzterer bei der B. des Nd. absorbiert zu werden. W. HEALD (*Physikal. Z.* 8, (1907) 662).

C. *Okklusion von Sauerstoff.* — [Vgl. a. das chemische Verhalten von Pt gegen O und das Kapitel Pt und O.]

a) *Kompaktes Platin.* — Pt nimmt beim Glühen in Luft nichts davon auf. WILM (*Ber.* 15, (1882) 2225). Die Aufnahme von O bei hohen Tempp. wurde konstatiert von DÖBEREINER (*J. prakt. Chem.* 1, (1834) 114, 369; *Pogg.* 31, (1834) 512; *Ann.* 12, (1834) 236) und von PELOUZE u. FRÉMY (*Fehling's Handwörterb., Braunschweig* 1874, I, 27). Sie wird verneint von GRAHAM (*Phil. Mag.* [4] 36, 63; *J. B.* 1868, 139). Ein 0.4 mm dicker Draht absorbiert beim Erhitzen in O nur wenig davon. Dabei finden vielleicht Oxydationsvorgänge statt. [Zahlen im Original.] A. SIEVERTS (*Z. physik. Chem.* 60, (1907) 185). Platindrahtnetz absorbiert zwischen 700° und 900° Sauerstoff. BODLÄNDER (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 790). Ein Platinrohr nimmt bei 1690° beim Durchleiten von O eine gut meßbare, aber begrenzte Menge von O auf. K. LANGER u. V. MEYER (*Pyrochem. Unterss.* 1885, 11, 21). Ueber Aufnahme bei Weißgelbglut berichtet GOLDSTEIN (*Ber.* 37, (1904) 4147). Pt zerstäubt in H bei 1150° bis 1500° weit mehr als in andern Gasen. HOLBORN u. AUSTIN (*Ber. Berl. Akad.* 1903, 245; *C.-B.* 1903 I, 1917). Aus den angeführten Tatsachen folgt, daß die Einw. von O auf Pt weit über die Grenzen hinausgeht, innerhalb deren die bekannten Oxyde des Pt bestehen können. SIEVERTS. Zur O-Entziehung aus Gasen bringt man einen galvanisch zu starkem Glühen gebrachten Platindraht in diese: Die Druckabnahme beträgt bei Luft 20.7% in 20 Minuten. Während aber in Entladungsröhren auch die andern Gase, freilich langsamer, absorbiert werden, hört die Absorption nach dem Verschwinden des O hier auf. A. MAGNUS (*Physikal. Z.* 6, 12; *C.-B.* 1905 I, 337). Die Absorptionsgeschwindigkeit des O durch Pt steigt beträchtlich mit der Temp. an und ist von der „Vorgeschichte" des Pt abhängig: Ist das Pt vor dem Vers. einer hohen Temp. ausgesetzt worden, so wächst die Absorptionsfähigkeit; sie findet überhaupt erst von 615° aufwärts an statt. Die Ursache der O-Absorption ist in

einem Ir-Gehalt des Pt zu sehen, da ganz reines Pt keinen O absorbieren kann. R. LUCAS (*Z. Elektrochem.* **11**, 182; *C.-B.* **1905** I, 1215).

b) *Fein verteiltes Platin.* — Platinschwarz enthält stets eine ziemlich große Menge Sauerstoff. VON HEMPTINNE (*a. a. O.*, 430). Bei 100° getrocknetes Platinschwarz enthält annähernd (etwas weniger als) 100 Vol. oder 0.66 % O (D. 19.4). Doch wechselt die Menge in verschiedenen Proben und scheint größtenteils von der Trocknungs-Temp. des Schwarz abzuhängen. Der Gehalt an CO_2 scheint zwischen 3 und 14 Vol. zu schwanken. In einer O-Atm. nimmt das Schwarz bei auf 4½ Atm. gesteigertem Druck noch 8½ Vol. O auf. Beim Erhitzen werden ebenfalls bis zu 360° weitere O-Mengen aufgenommen. Das Gas wird bei höheren Tempp. und unter Atm.-Druck wieder abgegeben. Der größte Teil kann in der Leere bei etwa 400° abgepumpt werden. Zur völligen Austreibung muß bis auf Rotglut erhitzt werden. [Ausführliche Zahlenangaben und Kurven im Original.] MOND, RAMSAY u. SHIELDS (I, 60). Auf gewöhnlichem Wege bereitetes Platinschwarz enthält stets O, der sich nur unter gleichzeitiger Zerstörung des Mohrs und unter Umwandlung desselben in Schwamm durch Erhitzen in der Leere entfernen läßt. Nun wird zwar durch Einw. von SO_2 sämtlicher in dem Schwarz enthaltener O in SO_3 übergeführt und läßt sich dann in der Leere entfernen, doch wird dabei SO_2, 84.2 Vol., absorbiert (in demselben Vol.-Verhältnis wie O, von dem 79.5 Vol. ursprünglich im Schwarz enthalten waren), das völlig erst bei Rotglut entfernt werden kann. Ganz analog wirkt CO unter B. von CO_2. Die Entfernung des O wurde ferner vergeblich versucht durch Dämpfe von Ameisensäure oder Methylalkohol, NH_3, H_2O_2, kathodische Entladungen oder durch Einw. von Wasserstoff. Ein Präparat, das an und für sich bei 0° Sauerstoff absorbiert, konnte auf keine Weise erhalten werden. MOND, RAMSAY u. SHIELDS (II, 667, 671). Pt nimmt bei etwa 450° das 63- bis 77-fache des eigenen Vol. an O auf. G. NEUMANN (*Monatsh.* **13**, (1892) 40). Beim sechswöchigen Erhitzen von Mohr an der Luft auf 109° bis 280° nimmt er 2.3 % O auf, wonach sich, auf metallisches Pt ber., mit konz. HCl 12 % ausziehen lassen (etwa 25 % ber. sich für den Fall, daß der gesamte O als l. Monoxyd vorhanden ist; die kleinere Zahl liegt an dem Vorhandensein von Dioxyd). Bei mehrtägigem Erhitzen auf 280° werden 2.2 % O aufgenommen. (Aus Mohr durch Glühen erhaltenes metallisches körniges Pt nimmt beim Erhitzen auf 280° in einer Woche 0.8 % O auf.) Ein lange auf dem Wasserbade der Luftoxydation ausgesetzter Mohr hatte eine Löslichkeit in HCl von 18.1 bzw. 18 % an metallischem Pt bei einem Glühverlust von 2.7 bzw. 2.9 %. Ein anderer Mohr ergab, nach der Oxydation an der Luft auf dem Wasserbad einige Stunden auf 280° erhitzt, die folgenden Zahlen der Löslichkeit in HCl, des gesamten Glühverlusts (in ( )) und des Glühverlusts ohne H_2O (in [ ]): 15.5 (1.9) [0.85], 16.1 (1.9) [0.80]. Noch andere Proben lieferten die folgenden Werte: a) 15.5 % in HCl gelöstes Pt, 1.76 % H_2O, 2.8 % Glühverlust ohne H_2O, b) 1.46 bzw. 1.44 % gesamter Glühverlust (nach dem Herauslösen des Oxyds mit HCl beim Glühen nur noch 0.42 % Verlust), c) 0.62 % H_2O, 2.3 % Glühverlust ohne H_2O, d) 0.60 % H_2O, 2.7 % Glühverlust ohne H_2O (bei gleichzeitiger Best. des CO_2: 0.65 % H_2O, 0.8 CO_2, 1.6 O), e) nach nicht sehr langem Erhitzen auf dem Wasserbade 13.5 % in HCl gelöstes Pt, 1.35 H_2O, 0.8 CO_2, 1.1 O. Diese Analysen belegen also die Aufnahme von O bis zu 2.3 %, das zähe Festhalten des W. noch bei 280°, die teilweise Unlöslichkeit des hoch erhitzten Oxyds des Mohr in HCl, die fast völlige Löslichkeit des nicht erhitzten, die schwierige Austreibbarkeit des O in CO_2 und die Ggw. organischer Substanz (entsprechend 0.8 % CO_2). Durch letzteres Ergebnis ist es fraglich, wieviel H_2O als solches im Mohr vorhanden und wieviel beim Glühen der organischen Substanz gebildet war, auch wieviel von dem gefundenen Glühverlust auf aufgenommenen O kommt. Ein von organischen Verunreinigungen freier Mohr (nach E. SMITH (*Am. Chemist* 2, 291; *J. B.* **1872**, 273) [S. 58] dargestellt) ergab die folgenden Zahlen nach mehrtägiger Oxydation auf dem Wasserbade an der Luft: 0.65 bzw. 0.66 % H_2O, 1.2 bzw. 1.1 O. In 2 andern Proben wurden von HCl, auf metallisches Pt ber., gelöst 7.9 bzw. 6.2 %, die 7.1 bzw. 7.8 % O an Pt gebunden enthalten hatten, wonach das Pt wohl als Platooxyd (und zwar als Hydrat) vorhanden war. L. WÖHLER (*Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Pt, Habilitationsschrift, Karlsruhe* **1901**, 45 ff. [I]). Pt absorbiert in der Hitze mehr O als in der Kälte; der O ist im Pt beständig. C. ENGLER u. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 5).

Die O-Aufnahme durch Platinmohr ist langsam und steigt bei Temp.-Erhöhung bis auf 300° andauernd an (bei 100° 1.92%, bei 300° 2.35%), nimmt aber auch dann noch bei energischer Temp.-Steigerung weiter zu. WÖHLER (*Ber.* 36, (1903) 3482 [II]). Beim Erhitzen von Platinschwamm mit elektrolytischem trocknem O auf 420° bis 450° nimmt er 3.66% O auf, sodaß 44.4% in PtO verwandelt werden, das oxydierte Platinpulver also zu 43% aus PtO besteht. Auch damit ist aber die Grenze der Oxydation noch nicht erreicht. WÖHLER (II, 3498). Schwach erwärmter aktiver Platinmohr enthält, nachdem 24 Stunden hindurch Ozon enthaltender O über ihn geleitet ist, 0.4% O mehr als vorher. WÖHLER (I, 45). — [Ueber die Absorptionswärme des O in Pt s. MOND, RAMSAY u. SHIELDS im Abschnitt B, b).] Mit lysalbin- bzw. protalbinsaurem Na stabilisierte kolloide Platinmetalle (Pt, Pd, Ir, Os) nehmen sowohl in Lsg. als auch fest mehr oder minder leicht O aus der Luft auf, der zuerst jedenfalls nur absorbiert, mit der Zeit aber auch chemisch gebunden wird. Durch Behandlung des festen sauerstoffhaltigen Hydrosols im H-Strom läßt sich jedoch das elementare Hydrosol leicht regenerieren. C. PAAL u. C. AMBERGER (*Ber.* 40, (1907) 2202). — Bei der Absorption von O durch Pt handelt es sich um einen Lösungsvorgang, nicht um die B. eines Oxyds. E. BOSE (*Z. physik. Chem.* 34, (1900) 707). Die Absorption von O durch Pt besteht wahrscheinlich in einer oberflächlichen Oxydation. Als Gründe hierfür werden angeführt: Vermehrte Absorption bei Temp.-Erhöhung (sie könnte bei bloßer Kondensation nicht erfolgen); Aehnlichkeit des Verhaltens von Platinschwarz, das O okkludiert enthält, mit dem Thomsen'schen $Pt(OH)_2$ und PtO; endlich das Ergebnis von Thomsen: $Pt + O + H_2O = Pt(OH)_2 + 179$ Kal., während für die Absorption der gleichen Menge O in Platinschwarz 176 Kal. gef. wurden. MOND, RAMSAY u. SHIELDS (II, 683). Beim Lösen von fein verteiltem durch langes Erhitzen auf dem Wasserbade an der Luft stark oxydiertem Platinschwarz in verd. HCl ergibt sich das Verhältnis des O zu dem in HCl l. Pt so, wie es im PtO vorhanden ist. Gef. 7.8 bzw. 7.1% O (ber. 7.6). ENGLER u. WÖHLER. Ein großer Teil des im Mohr vorhandenen O ist als PtO bzw. $Pt(OH)_2$ vorhanden. Die Anwesenheit von Oxyd wird durch die Fähigkeit des Mohrs, neutrale KJ-Stärke zu bläuen, bewiesen. Kurz nach der Darst. zeigt das Mohr diese Fähigkeit noch nicht. Daß $Pt(OH)_2$ im Platinmohr vorhanden ist, geht auch aus der Gleichheit der Rkk. vom Platinmohr und $Pt(OH)_2$ hervor: So werden von beiden in gleicher Weise Oxydationswirkungen ausgeübt auf KJ, As_2O_3 (auch bei Luftabschluß), Diphenylamin, Essigsäure, Oxalsäure, A., Kaliumoxalat, Natriumformiat. Beim Erwärmen mit H_2O_2 bis zum Sieden tritt sowohl bei Mohr wie bei $Pt(OH)_2$ völlige Reduktion zu metallischem Pt ein. WÖHLER (II, 3478, 3488, 3490).

D. *Absorption verschiedener Stoffe.* — Ueber die Aufnahme von Wasserdampf durch Pt s. T. IHMORI (*Wied. Ann.* 31, (1887) 1006; *J. Chem. Soc.* 54, (1888) 24; *J. B.* 1887, 101). Es ist unmöglich, aus Platinschwarz, selbst mit Hilfe von P_2O_5 in der Leere, das W. unter 400° völlig zu entfernen, bei welcher Temp. das Schwarz in Schwamm überzugehen beginnt. Die zurückgehaltene Wassermenge ist bei jeder gegebenen Temp. (130° bis 650° (?)) konstant. [Zahlenangaben im Original.] MOND, RAMSAY u. SHIELDS (I, 29). — In 300 g Pt wurden $^1/_5$ ccm He gef. F. SODDY (*Proc. Roy. Soc.* [A] 78, 429; *C.-B.* 1907 I, 791). Setzt man He in einer Plücker'schen Röhre dem elektrischen Funkenstrom aus, so wird es allmählich von dem von den Elektroden auf die Röhrenwandung stäubenden Pt vollständig absorbiert, während Ar nur in Spuren absorbiert wird. Dadurch lassen sich beide Gase von einander trennen. M. W. TRAVERS (*Proc. Roy. Soc.* [A] 60, 449; *C.-B.* 1897 I, 630). Ar wird bei 2 mm Druck in Entladungsröhren von verstäubtem Pt absorbiert. H. KAYSER (*Math. naturw. Mitth.* 1896, 221; *C.-B.* 1896 II, 335). — Auch N wird durch zerstäubendes Pt absorbiert. TRAVERS. Platinschwarz sättigt sich in NH_3-Lsgg. mit N. Es kann durch Einw. von KOH davon befreit werden. R. VONDRÁČEK (*Z. anorg. Chem.* 39, (1904) 40). — Platinschwamm absorbiert bei 0° nahezu $^1/_3$ seines Vol. an SO_2, G. MAGNUS (*Ber. Berl. Akad.* 1853, 378; *Pogg.* 89, (1853) 609); absorbiert die letzten dem H beigemengten Spuren SO_2. COOKE u. RICHARDS (*Am. Chem. J.* 10, (1888) 81, 191; *Chem. N.* 58, (1888) 7, 17, 30, 52). CO (bei 1136°) und SO_2

(bei 410° und 830°) sind in kompaktem Pt unlöslich. A. SIEVERTS u. E. JURISCH (*Ber.* **45**, (1912) 228). Bei der Absorption von CO durch Platinmohr wird eine Verb. [Näheres s. bei dieser] des Pt mit dem CO gebildet. E. HARBECK u. G. LUNGE (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1897) 65). [Ueber die Absorption von CO s. a. HEMPTINNE im Abschnitt B, b) und MOND, RAMSAY u. SHIELDS unter C, b).] Platinschwarz enthält stets Spuren von CO_2. MOND, RAMSAY u. SHIELDS (I, 29). — Platinmohr vermag kleine Mengen von $^1/_{100}$ n. J-Lsg. zu absorbieren. WÖHLER (I, 107); ENGLER u. WÖHLER (*a. a. O.*, 16). — Auf Pt verdichten sich in einer Atm. von Luft und A.-Dämpfen die Gase (Dämpfe) innerhalb des Attraktionsraums des Pt in einem bestimmten Verhältnis, dessen Störung einen Diffusionsstrom hervorruft. [Näheres im Original.] K. FUCHS (*Exn. Rep.* **25**, 255; *Ann. Phys. Beibl.* **13**, 622; *J. B.* **1889**, 84). Absorption von Acetylen durch kolloides Pt und durch Platinmohr: A. SCHWARZ (*Ueber d. katalyt. Hydrogenisation ungesätt. Verbb. durch kolloid. Pt und über den Einfluß antikatalyt. Stoffe auf den Hydrogenisations-Prozeß, Dissert., Erlangen* **1912**, 47). Ueber Absorption von C-Verbb. durch im Plückerschen Rohr verstäubtes Pt s. a. TRAVERS. — Aufnahme von Verunreinigungen durch Pt bei hohen Tempp.: W. P. WHITE (*Phys. Rev.* **23**, (1906) 474). [Näheres s. Abschnitt VIc, 3, B, g).] Pt beim Gebrauch in der Spektralanalyse in bezug auf die Verunreinigungen, die es aus der Luft aufnimmt, besonders Gelbfärbung (Na) der Bunsenflamme: J. S. STAS (*Chem. N.* **72**, (1895) 189).

E. *Kontaktzündung von Gasen.* — [Aeltere Literatur mit Bezug auf das Döbereiner'sche Feuerzeug s. bei Verwendung.] — Platinmohr wirkt durch den absorbierten O oxydierend auf brennbare Gase und Dämpfe, wobei er sich bis zum Erglühen und bei Luftzutritt bis zur Entflammung der Gase erhitzen kann. Ist hierbei Luft oder O abgehalten, so hört diese Oxydation mit dem Verbrauch des vom Platinmohr absorbierten O auf. Auch hierbei kann der trockne Platinmohr im H zum Glühen kommen. Bei Zutritt von Luft oder O wird wieder O aufgenommen, sodaß die Verbrennung fortdauert. J. W. DÖBEREINER. [Diese, die folgenden und zahlreiche weitere Angaben, betreffs derer auf die Originale verwiesen sei, finden sich in folgenden Publikationen des Forschers:] *Oken's Isis* **1823**, 989; *Kastn. Arch.* **2**, (1824) 225; *Schw.* **42**, (1824) 60; *Phil. Mag.* **65**, (1825) 150; *J. prakt. Chem.* **1**, 76, 254; *Pharm. C.-B.* **1834**, 50; *Ann.* **14**, (1835) 10, 15; *Pogg.* **36**, (1835) 308, 458; *Pharm. C.-B.* **1836**, 63, 86; *Berz. J. B.* **16**, (1837) 105, 106, 107, 160; *Am. J. sci.* (*Sill.*) **34**, (1838) 207; *Pogg.* **37**, (1836) 548; *Phil. Mag.* [3] **9**, (1836) 544; **10**, (1837) 154; *Pharm. C.-B.* **1836**, 427; *J. prakt. Chem.* **9**, 233; *Pharm. C.-B.* **1844**, 879; *Pogg.* **64**, (1845) 94). S. a. P. L. DULONG u. L. J. THENARD (*Ann. Chim. Phys.* **23**, (1823) 440; **24**, (1823) 380; *Phil. Mag.* **62**, (1823) 282; *Schw.* **39**, (1823) 205; **40**, (1824) 229. — Je stärker und öfter der Platinmohr bei seiner Wrkg. auf brennbare Gase zum Erglühen kommt, desto dichter wird er, und desto mehr nähert er sich in Eigenschaften und Wirksamkeit dem Platinschwamm. Er verliert seine Wirksamkeit in NH_3-Gas und beim Befeuchten mit HCl, erhält sie aber beim Befeuchten mit wss. KOH oder Na_2CO_3 und Trocknen wieder, wobei das NH_3 entweicht. Auch durch Befeuchten mit $PtCl_4$-Lsg. und A. zugleich verliert der Platinmohr seine Wirksamkeit, die durch anhaltendes Waschen mit W. oder Befeuchten mit Na_2CO_3 und Trocknen wieder hergestellt wird. H_2SO_4 und HNO_3 schwächen die Wirksamkeit nicht. DÖBEREINER. Läßt man Pt nach vorherigem Glühen in H erkalten und setzt es dann in einer offenen Kugelröhre der Luft aus, so erhitzt es sich genau so wie Pd und Rh [s. diese], indem es unter Verbrennung des absorbierten H eine reichliche Menge W. im oberen Teil der Kugel kondensiert. TH. WILM (*Ber.* **14**, (1881) 878). Auch auf trocknem Wege dargestellter H wird, entgegen der Ansicht von FARADAY und von BERZELIUS, durch Platinschwamm entzündet. A. BAUDRIMONT (*Compt. rend.* **41**, (1855) 177; *Pogg.* **96**, (1855) 351). Durch reduziertes Fe gefällter Mohr wird bei 200° plötzlich glühend, unter Verdoppelung seines Volumens. BRUNNER (*Pogg.* **105**, 496; *J. B.* **1858**, 209). Hat man mit A. dargestellten Mohr durch Auswaschen mit W. völlig von A. befreit und in der Leere neben konz. H_2SO_4 getrocknet, so erfolgt beim Zulassen von Luft so reichliche Absorption von O, daß Glühen eintritt. LIEBIG (*Pogg.* **17**, (1829) 102). Enthielt der Mohr C oder C enthaltende Verbb., so entwickelt er den so oder beim Trocknen absorbierten O beim Glühen als CO_2. DÖBEREINER (*Ann.* **14**, (1835) 10). Nach LIEBIG dargestellter Mohr verliert beim Glühen an der Luft, in O oder H nicht an Gew. und erglüht dabei nicht. Andere Arten geben beim Erhitzen noch weit vor dem Glühen feuriges Zischen. So verpufft der aus Platinzink dargestellte zuweilen wie Schießpulver. Der aus Platineisen nach BERZELIUS gewonnene gibt das feurige Zischen im offnen (nicht im verschlossenen) Gefäß bei schwachem Erhitzen. Durch Einwerfen von K oder Na in alkoh. H_2PtCl_6 dargestellter Mohr verpufft ebenfalls beim Erhitzen wie Schießpulver, aber enthält eine Aethylverbindung, wie der beim Aufbewahren auftretende Geruch von Essigsäure zeigt. W. KNOP (*Pharm. C.-B.* **1852**, 431). — Das Glühendwerden von Platinschwamm bei Berührung mit

Luft und H wird durch die Wärmeentwicklung verursacht, die durch die Neigung von O und H verursacht wird, sich miteinander zu verbinden, wenn sie durch die Capillaraffinität absorbiert werden und sich dabei in entgegengesetzten elektrischen Zuständen befinden. Becquerel (*Compt. rend.* **70**, 1313; *C.-B.* **1870**, 524). Die Entzündung eines Knallgasgemisches durch Pt liegt an der B. des weniger beständigen der beiden möglichen Hydride [s. diese]. M. Berthelot (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1377; *Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, (1883) 538; *Bull. soc. chim.* [2] **39**, (1883) 112). Ein dünner mäßig erwärmter Platindraht entzündet einen ihn treffenden Leuchtgasstrom. Klinkerfues (*Deutsche Ind. Ztg.* 1871, 365; *C.-B.* **1872**, 49). Vgl. hierzu G. Merz (*J. prakt. Chem.* **101**, (1867) 271; *C.-B.* 1868, 100). Ueber der Leuchtgasflamme zum Glühen erhitztes und dann bis unter Rotglut abgekühltes Pt erglüht im Leuchtgasstrom von neuem, wobei sich das Gas bisweilen entzündet, bisweilen nicht. [Gründe im Original.] F. Parmentier (*Compt. rend.* **114**, 744; *C.-B.* 1892 I, 735). Ein Pt-Faden bringt bei lebhafter Weißglut schlagende Wetter zur Explosion, bei Rotglut nicht. Couriot u. J. Meunier (*Compt. rend.* **145**, (1907) 1161; *C.-B.* **1908** I, 510). H_2S wirkt schädlich (in bezug auf die Verwendung als Döbereiner'sches Feuerzeug) auf Platinschwamm; ebenso AsH_3, SbH_3, NH_3. Grüel (*Polyt. Notizbl.* **23**, 30; *C.-B.* **1874**, 119). — Durch Platinasbest kann ein Gemenge von pennsylvanischem Naturgas und Luft, das aus dem Bunsenbrenner strömt, nicht entzündet werden. G. L. Cabot (*J. Soc. Chem. Ind.* **11**, 801; *C.-B.* **1892** II, 1067).

VI$^{c,\,3}$. **Einwirkung von Reagentien.** — *Uebersicht:* A. Gasförmige Körper, S. 164. — B. Flüssigkeiten und Lösungen, S. 169. — C. Feste Stoffe, ihre Schmelzen und Dämpfe, S. 176.

A. *Gasförmige Körper.* a) *Sauerstoff.* — Pt unterscheidet sich von sämtlichen es in seinem Mineral begleitenden Metallen dadurch, daß es sich unter keinen Umständen mit O vereinigt. H. Sainte-Claire Deville u. H. Debray (*Compt. rend.* **87**, (1878) 441; *Bull. soc. chim.* [2] **32**, (1879) 294; *J. Pharm. Chim.* [4] **28**, (1878) 441). Von den durch Reduktion mit H aus den NH_4-Doppelsalzen oder NH_3-Verbb. erhaltenen Platinmetallen bleibt nur das Pt beim Erhitzen im Luftstrom auf Rotglut unoxydiert. Th. Wilm (*J. russ. phys. Ges.* **14**, 240; *C.-B.* 1882, 706). Reiner Platinschwamm zeigt selbst nach stundenlangem Glühen im Luftstrom keine Spur von Farbenänderung oder Gewichtszunahme durch Oxydation. Wilm (*Zur Chem. d. Platinmetalle, Magister-Abhandlung, Dorpat* (*St. Petersburg*) **1882**, 91). — Die Affinität des Pt zum O ist jedenfalls eine ziemlich geringe. J. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 451). — Pt läßt sich wahrscheinlich unter geeigneten Bedingungen des Drucks und der Temp. unmittelbar oxydieren. H. Le Chatelier (*Z. physik. Chem.* **1**, 516; *Bull. soc. chim.* [2] **48**, 342; *J. B.* **1887**, 583). Platinschwamm wird an der Luft direkt oxydiert. Dabei ist der Grad der Verteilung sehr wichtig. Während sich feinst verteilter Mohr sehr rasch an der Luft oxydiert, bedarf der durch HCl von seinen feinsten oxydierten Teilchen befreite eines kurzen Erhitzens auf dem Wasserbade, der geglühte völlig metallische, aber noch verhältnismäßig feinkörnige Mohr und ebenso der metallgraue Platinschwamm der gleichen Operation während viel längerer Zeit oder des Erhitzens in O auf 150° bis 200°, um einigermaßen aktiviert zu werden. Draht und Blech werden nur beim wiederholten Erhitzen auf 300° und höher oberflächlich so weit gelockert, daß sie sich oxydieren können und infolgedessen saures (aber nicht neutrales) KJ bläuen und auf Knallgas (wenn auch erst bei 50°) reagieren. Günstig auf die Oxydation des fein verteilten Pt wirken sicherlich auch die bei feiner Verteilung vermehrten Kapillarkräfte, da verdichteter O lebhafter oxydiert als atmosphärischer. L. Wöhler (*Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Pt, Habilitationsschrift, Karlsruhe* **1901**, 40, 41 [I]); *Ber.* **36**, (1903) 3492 [II]). Daß es sich bei diesen Verss. um Oxydation handelt, geht daraus hervor, daß Platindraht bei gewöhnlicher Temp. in O elektrisch indifferent bleibt, bei Rotglut aber polarisiert wird (nach Meissner (*Unterss. üb. d. Sauerstoff, Hannover* **1863**, 261)). Schwamm ist nicht so fein verteilt wie Mohr und daher viel schwerer oxydierbar. Doch genügt eine Spur von Oxyd im Schwamm, um bei der stark exothermischen Rk. der Wasserbildung die Temp. so zu steigern, daß der H des Döbereiner'schen Feuerzeugs sich entzündet. Diese Temp.-Steigerung genügt nicht, um ein verd. Explosionsgemisch ($^2/_5$ CO und $^3/_5$ Knallgas) zur Rk. zu bringen. Auch Leuchtgas entzündet sich beim Aufströmen auf Schwamm nicht selbst, sondern bringt ihn nur zum

Glühen. Ebenso wie bei der Oxydation durch O zeigt sich der Einfluß feiner Verteilung auch bei der Oxydation durch HNO_3. Mohr wird durch konz. HNO_3 auf dem Wasserbad oxydiert, Schwamm bei 200° im geschlossenen Rohr stark angegriffen, Blech kaum sichtbar verändert. Wöhler (II). Auch kompaktes Pt, Platinfolie (sogenannter Platinschaum) wird bei 420° bis 450°, zwar langsam aber deutlich an der Oberfläche oxydiert, erkennbar durch starke Färbung und (durch Wägung nachweisbare) Aufnahme von Sauerstoff. Wöhler (II, 3499). In O bzw. Luft durch kathodische Zerstäubung dargestellte Platinspiegel sehen infolge von Oxydation im durchfallenden Licht bisweilen gelblich braun aus und zeigen im reflektierten Licht prachtvolle Nobili'sche Farbenringe, die durch Erhitzen verschwinden, worauf sich im reflektierten Lichte der Metallglanz, im durchfallenden die blaugraue Farbe des reinen Pt einstellt. B. Dessau (*Wied. Ann.* 29, (1886) 360). — Bei Entladungen in Geißler'schen Röhren in sauerstoffhaltigen Gasen mit Platinelektroden findet eine Bindung des O durch das Metall statt. Die Absorption des O wird überraschend schnell, wenn man die Platinkathode zu starkem Glühen (mindestens Weißgelbglut) bringt. Diese Oxydationsfähigkeit des Pt (die sich direkt dazu benutzen läßt, um verd. Gase von den kleinsten Resten von O zu befreien) hängt wohl mit der B. von Ozon aus dem O bei der Entladung in Geißler'schen Röhren zusammen. E. Goldstein (*Ber.* **37**, (1904) 4147). — Die Reihenfolge der Oxydierbarkeit der Platinmetalle ist die gleiche wie die ihrer Fähigkeit, H zu verbrennen, nämlich Os, Pd, Pt, Iridium. Fr. C. Phillips (*Am. Chem. J.* **16**, (1894) 163; *Ber.* **27**, (1894) 462).

b) *Ozon.* — Weder feuchtes noch trocknes Ozon wirkt auf Pt ein. Ist das Metall aber mit H beladen, so wird dieser schnell zu W. oxydiert. A. Volta (*Gazz. chim. ital.* **9**, 521; *J. B.* **1879**, 192; *Ber.* **13**, 203; *J. Chem. Soc.* **38**, 205; *C.-B.* **1880**, 226).

c) *Stickstoffhaltige Gase.* — Beim Erhitzen von Pt in NH_3 auf 800° wird die Oberfläche des Metalls dunkler, weniger glänzend und zeigt u. Mk. ein mehr oder weniger blasiges Aussehen. Meist bildet sich ein schwarzer feiner Nd. auf dem Metall, der sich mit Filtrierpapier oder einem Wollebausch leicht abreiben läßt, aus Platinschwarz besteht und durch Verflüchtigung gebildet ist. Die Elastizität des Pt nimmt bei Berührung mit NH_3 bei hohen Tempp. sehr stark ab, der elektrische Widerstand merklich zu. G. T. Beilby u. G. G. Henderson (*J. Chem. Soc.* **79**, (1901) 1254). — Stickstoffoxyde reagieren mit einem elektrisch glühenden Platindraht nicht. W. R. Hodgkinson u. F. K. S. Lowndes (*Chem. N.* **58**, (1888) 223; *Ber.* **22**, (1889) 54; *J. Chem. Soc.* **56**, (1889) 20, 208). Pt wird durch NO_2 nicht oxydiert. P. Sabatier u. J. B. Senderens (*Compt. rend.* **114**, (1892) 1429).

d) *Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd.* — Mit Platinschwarz eingeriebene Schießbaumwolle verpufft beim Daraufleiten von H_2S augenblicklich. R. Böttcher (*J. B. Physik. Ver.* **1866**, 67; *J. prakt. Chem.* **103**, (1868) 310). — SO_2 (und Dampf von S) reagiert mit einem elektrisch glühenden Platindraht nicht. Hodgkinson u. Lowndes. Bei Einw. von SO_2 auf Pt bildet sich SO_3 und PtS. Der Ueberzug des dunklen Sulfids auf dem angewandten Blech läßt sich durch Behandlung mit H in der Wärme, wobei H_2S gebildet wird, nachweisen. Beim Erhitzen ohne H sublimiert kein S. Es liegt also eine wirkliche Verb., kein mechanisches Festhalten des S durch das Pt vor. J. Uhl (*Ber.* **23**, (1890) 2512). Wärmeerzeugung bei der Absorption von SO_2 durch Platinschwarz: P. Chappuis (*Wied. Ann.* **19**, 21; *J. B.* **1883**, 141). Einw. von in der Gasflamme vorhandenem SO_2 auf Platintiegel: M. E. Mulder (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **14**, (1896) 307; *Ber.* **29**, (1896) 433).

e) *Halogene.* α) *Fluor.* — Beim Erhitzen von Pt mit reinem Fl auf 500° bis 600° bildet sich $PtFl_2$ [s. dieses]. H. Moissan (*Compt. rend.* **109**, (1889) 283; *Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 283). Pt wird von reinem Fl

nicht angegriffen, wohl aber wenn das Fl mit HFl-Dämpfen gemischt oder in HFl gelöst ist. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [6] 25, (1891) 125; *C.-B.* **1892** I, 271). Bei der völligen Zers. von AgFl durch Cl in Platingefäßen bei Rotglut erfolgt die Rk.: $4AgFl + 4Cl + Pt = 4AgCl,PtFl_4$. Bei niedriger Rotglut wird AgFl in Platingefäßen durch Br völlig zers., wobei ein Teil des Br vertrieben wird, ein Teil aber das Pt korrodiert und eine unl. Verb. von $PtFl_4$ und AgBr bildet. J korrodiert Pt in Berührung mit AgFl erst bei Rotglut in geringem Maße unter Zers. des AgFl und B. von $PtFl_4$. G. Gore (*Chem. N.* **23**, (1871) 13).

β) Chlor. — Wasserfreies tropfbares Cl greift Platindrähte nicht an. Kemp. Freies Cl wirkt bei 250° auf Pt nicht ein, auch nicht mit Cl gesättigte Holzkohle. H. Goldschmidt (*J.-B. der Lese- und Redehalle der Deutschen Studenten, Prag* 1880/81; *C.-B.* **1881**, 494). Pt ist in Cl flüchtig und bildet bei der Verflüchtigung Kristalle. [Näheres im Original und bei Formen des Pt, S. 49.] F. Seelheim (*Ber.* **12**, (1879) 2067). Bei der Verflüchtigung von Pt in Cl spielt die Zeit eine wichtige Rolle. In 1 Stunde werden in Cl bei 1400° etwa 1 % verflüchtigt. V. Meyer (*Ber.* **12**, (1879) 2203). Läßt man auf 1400° w. Pt in einem inerten Gase einige Blasen Cl einwirken, so scheiden sich an den kälteren Teilen des Rohrs sehr kleine Kristalle von Pt ab, durch Zers. des primär entstandenen $PtCl_2$ [s. dieses]. Troost u. Hautefeuille (*Compt. rend.* **84**, (1877) 947). Wasserfreies Cl verwandelt Platinschwamm bei 250° in $PtCl_2$. Schützenberger. Ein elektrisch zum Glühen gebrachter Platindraht bedeckt sich in Cl in 20 bis 40 Minuten mit feinen Kristallen von metallischem Pt, während sich an die Wände des Rk.-Gefäßes ein dicker gelber Beschlag von $PtCl_2$ ansetzt. In die Platinspirale während des Vers. gebrachte Gegenstände (Graphit, Kohle, Mineralstücke) bedecken sich mit einem glänzenden, sehr schwer entfernbaren Nd. der Platinmetalle. Hodgkinson u. Lowndes (*a. a. O.*, 187). Die Einw. von trocknem Cl oder Br nimmt anfänglich mit steigender Temp. zu, sinkt von 300° bis zur Gelbglut auf Null, steigt dann wieder von 1300° an und ist bei 1600° bis 1700° höchst energisch. C. Langer u. V. Meyer (*Pyrochem. Unterss., Braunschweig* **1885**, 44, 57; *Ber.* **18**, (1885) 134). Setzt man Pt in Form von Schwamm der Einw. von Cl bei 360° aus, so wird es unter Aenderung der Farbe und Gewichtsvermehrung angegriffen. Doch werden auf 100 T. Pt nur etwa 8 T. Cl gebunden (ber. für $PtCl_2$ 36.40 T.). Wirkt Cl auf Platinschwarz [nach der Darst. von Pigeon, S. 58] ein, so ist die Umwandlung in das Chlorid vollständiger. So wurden gebunden (bei schneller Abkühlung im Cl [Näheres im Original]) von 1.8795 g Pt beim 6stündigen Erhitzen in Cl auf 360° 0.8580 g (auf 100 T. Pt 45.65 T.) Cl, was der B. von $PtCl_3$ [siehe dieses] entspricht. In 2 andern Verss. mit nicht so fein verteiltem Platinschwarz (das bei höherer Temp. dargestellt war) wurden bei 360° nach 3 bzw. 12 Stunden (mit 2.3748 bzw. 5.1074 g Pt) auf 100 T. Pt gef. 35.80 bzw. 30.76 T. gebundenes Cl, 27.92 bzw. 37.20 freies Pt, 25.22 bzw. 24.63 $Pt^{''''}$ und 46.86 bzw. 38.17 $Pt^{''}$. Die Menge des gebundenen Cl nimmt also mit wachsenden Mengen Pt ab und hängt demnach von der freien Oberfläche des Pt ab. Das gebildete Chlorid hat keine konstante Zus. Bei 250° erhält man ganz andere Ergebnisse: Bei 6stündiger Einw. des Cl auf 1.3047 g Pt finden sich auf 100 T. Pt 43.75 T. gebundenes Cl, 29.28 freies Pt, 58.79 $Pt^{''''}$ und 11.93 $Pt^{''}$. Es wird also fast genau soviel Cl gebunden wie bei 360°, hängt aber an einer viel geringeren Pt-Menge als vorher [mit den Zahlen für $PtCl_3$] (dort 83.90, hier 70.72; die Zus. entspricht ungefähr $PtCl_4$). L. Pigeon (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1009; *Ber.* **22**, (1889) 387; *Bull. soc. chim.* [3] **3**, (1890) 365; *Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, (1894) 453). Beim Schmelzen von AgCl in Cl-Atm. im Platintiegel findet Korrosion des Pt und B. eines Platinsalzes statt. [S. a. die Angaben unter *α*).] Gore.

Beim Erhitzen von Chloriden in einer Platinöse in der Bunsenflamme (zwecks spektroskopischer Unters.) reagiert das Halogen der Alkali- und noch mehr der Erdalkalisalze mit dem Pt unter B. von flüchtigen Verbb. H. Erdmann u. O. Hauser (*Naturw. Rdsch.* 21, (1906) 418).

γ) *Brom.* — Es ist zweifelhaft, ob trocknes Br bei irgend einer Temp. auf Pt einwirkt. [Aeltere Angabe.] Kaltes Br wirkt nicht ein, Balard; auch Bromdampf nicht auf glühendes Pt. Liebig. Bei Einw. von Bromdampf auf einen elektrisch glühenden Platindraht bildet sich $PtBr_2$, jedoch in viel geringerem Maße als $PtCl_2$ [s. oben]. Kristalle von Pt wurden nicht bemerkt. Hodgkinson u. Lowndes. — S. a. die Angaben von Gore unter α).

δ) *Jod.* — Die Einw. von J bei irgend einer Temp. ist fraglich. [Aeltere Angabe]. Schwamm verbindet sich mit J beim Erhitzen unter gewöhnlichem Luftdruck nur unvollkommen. Lassaigne. J bildet bei Einw. auf einen elektrisch glühenden Platindraht nur spurenweise PtJ_2. Dabei werden keine Kristalle von Pt beobachtet, jedoch tritt eine sehr große Flamme auf. Hodgkinson u. Lowndes. — S. a. die Angaben von Gore unter α).

f) *Halogenverbindungen.* α) *Untereinander und mit Wasserstoff.* — Verbb. der Halogene untereinander, z. B. Jodchlorid, wirken auf einen glühenden Platindraht ähnlich wie die einzelnen Halogene [s. oben]: Es findet unter Aufflammen eine reichliche Abscheidung von $PtCl_2$ statt. Mit HFl wird etwas l. Platinsalz, mit HCl wird $PtCl_2$ gebildet, auch HBr wird zers.; doch findet dabei keine Flammenerscheinung oder B. von Platinkristallen statt. Hodgkinson u. Lowndes (*a. a. O.*, 223). Pt wird als Mohr oder Schwamm von einem trocknen oder feuchten Gemisch von gasförmigem HCl und Luft oder O angegriffen, indem das entstehende nascierende Cl einwirkt; Schwamm viel weniger als Mohr. Bis zu 100° verläuft der Vers. ohne wesentliche Aenderung. Bei der Zersetzungstemp. von $PtCl_4$ wird Cl in Freiheit gesetzt. W. L. Dudley (*Proc. Am. Assoc. Adv. Sci.* **1893**, 105; *J. Am. Chem. Soc.* 15, (1893) 273).

β) *Phosphorhalogenide.* — Beim Leiten von PFl_3 oder PFl_5 über mit HFl gereinigtem und in einem außen von N umspülten Platinrohr auf Rotglut erhitzten Platinschwamm wird das Fluorid vielleicht zum Teil in seine Elemente gespalten, doch fixiert der Platinschwamm dabei sowohl P als auch Fl auf sich. H. Moissan (*Compt. rend.* **102**, (1885) 763; *Ber.* 19, (1886) 286). Durch Einw. von PFl_5 auf Platinschwamm bei Rotglut erhält man ein flüchtiges Prod., das analog dem von Schützenberger mit PCl_5 erhaltenen zusammengesetzt ist. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 282). PCl_3 verwandelt Platinschwamm bei 250° in eine Chlorverbindung. [Aeltere Angabe.] Pt wird gegen 200° von PCl_5 angegriffen. Dabei bildet sich eine rötlich-braune amorphe bei höherer Temp. flüchtige Verb. von PCl_5 und $PtCl_4$. E. Baudrimont (*Thèse*; *Compt. rend.* **53**, (1861) 637; *J. prakt. Chem.* 87, (1863) 303). Das Prod., das Baudrimont in Händen hatte, war kein einheitliches. Schützenberger mit Fontaine (*Bull. soc. chim.* [2] 17, (1872) 483). Bei der Einw. von PCl_5 auf Platinschwamm bildet sich PCl_3, $PtCl_2$ und, wenn PCl_5 im Ueberschuß vorhanden ist, eine Doppel-Verb. von $PtCl_2$ mit PCl_5, die schm. und sublimiert. Auch mit Platinblech erfolgt dieselbe Rk., nur langsamer. Baudrimont (*Ann. Chim. Phys.* [4] **2**, (1864) 16). PCl_5 gibt mit Platinschwamm PCl_3, $PtCl_2$ [s. dieses], das seinerseits durch Addition von PH_3 in $PtCl_2.2PH_3$ [s. dieses] übergeht. P. Schützenberger (*Compt. rend.* **70**, (1870) 1289); Schützenberger mit Fontaine. Mit kompakten Platinmassen verläuft die Rk. bei 250° nach: $Pt + PCl_5 = PtCl_2 + PCl_3$. H. Goldschmidt (*J.-B. d.*

Lese- u. Redehalle der Deutschen Stud., Prag 1880/81; *C.-B.* 1881, 493). Mit einem elektrisch zum Glühen gebrachten Platindraht gibt PCl_5 zuerst eine Flamme, dann scheidet sich P ab, das sich mit dem Pt verbindet und den Draht zum Schmelzen bringt. HODGKINSON u. LOWNDES.

γ) *Sonstige Verbindungen der Halogene.* — Bei der Einw. auf einen glühenden Platindraht zeigt CCl_4 keine Flammenerscheinung, während Cl in Freiheit gesetzt und Kohle niedergeschlagen wird, etwas Sesquichlorid in Kristallen, doch keine Platinsalze oder Platinkristalle gebildet werden. In reinem $SiFl_4$ bedeckt sich der Draht in etwa 40 Minuten mit einer Menge von Si-Kristallen, während das Glas des Gefäßes stark korrodiert wird. Mit $HgCl_2$ bildet sich etwas $PtCl_2$. Während allgemein bei allen solchen Substanzen, die nicht auf Pt wirken, keine Aenderung am Platindraht erfolgt, werden sämtliche halogenhaltigen Verbb. zers., wobei das freie Cl auf die weniger h. Stellen des Drahtes einwirkt und Platinsalz bildet, das sich verflüchtigt und nun mit den heißesten Stellen des Drahtes in Berührung kommt, wodurch es wieder in das Metall zerlegt wird, das sich in Kristallen absetzt. HODGKINSON u. LOWNDES. — Platinschwamm gibt beim Erhitzen mit CO und Cl Gemenge von Diplatincarbonyltetrachlorid, $(CO)_3Pt_2Cl_4$, P. SCHÜTZENBERGER (*Ann. Chim. Phys.* [4] 15, (1868) 104), Carbonylchloroplatinit, $COPtCl_2$, und Dicarbonylchloroplatinit, $(CO)_2PtCl_2$. [Näheres bei den einzelnen Verbb.] SCHÜTZENBERGER (*Ann. Chim. Phys.* [4] 15, (1868) 104; 21, (1870) 350). Beim Erhitzen von Platinschwamm im Gasofen auf 250°, zuerst im Cl-Strom, dann in CO, bleibt anstelle des Metalls eine verhältnismäßig geringe Menge von $PtCl_2,2COCl_2$ [s. dieses]. W. PULLINGER (*Ber.* 24, (1891) 2291). — Pt ist unbedingt beständig gegen WFl_6, O. RUFF mit F. EISNER u. W. HELLER (*Z. anorg. Chem.* 52, (1907) 263); läuft beim Erhitzen mit UFl_6 im Glasröhrchen schwach bräunlich an. O. RUFF u. A. HEINZELMANN (*Z. anorg. Chem.* 72, 63; *C.-B.* 1911 II, 1583).

g) *Kohlenstoffhaltige Gase.* — Durch Leiten von CO über Pt bei höheren Tempp. läßt sich eine ähnliche Verb. wie $Ni(CO)_4$ nicht erhalten. MOND, LANGER u. QUINKE (*J. Chem. Soc.*; *Chem. N.* 62, 97; *C.-B.* 1890 II, 544). Durch Einw. von CO auf Platinmohr wird oberflächlich eine Verb. [Näheres s. bei dieser] des CO mit dem Mohr gebildet. E. HARBECK u. G. LUNGE (*Z. anorg. Chem.* 16, (1897) 65). — Beim Leiten von CN über stark erhitztes Platinblech bildet sich PtC_2, indem der N verflüchtigt wird. P. SCHÜTZENBERGER (*Bull. soc. chim.* [2] 35, (1881) 355). — Bei der Einw. der C_2H_2-Flamme auf einen Platintiegel nimmt er nach einiger Zeit an Gew. zu, während sein Boden das Aussehen von verzinktem Fe erhält. Bei längerem Erhitzen bemerkt man nach dem Wegnehmen der Flamme das Auftreten von Dämpfen. Der Boden des Tiegels erweist sich als etwas brüchig, und es zeigen sich, auch wenn die Erhitzung nicht über Rotglut gestiegen war, kleine Metallkügelchen. J. J. REDWOOD (*J. Soc. Chem. Ind.* 17, (1901) 1107; *Z. anal. Chem.* 40, (1901) 411). Platintiegel halten sich für Kohlenanalysen länger bei Benutzung von Mékerbrennern statt Gebläsebrennern. R. J. WYSOR (*J. Ind. Eng. Chem.* 5, 705; *C.-B.* 1913 II, 1353). — Pt schwärzt sich beim Glühen in *Leuchtgas* erst nach langer Zeit an den äußersten Rändern, während die Mitte grau bleibt. Eine Vol.-Vermehrung tritt nicht ein. Gew.-Zunahme von 0.5875 g in 1 Stunde: 2.26 %, nach einer weiteren halben Stunde im ganzen 3.28 % (ber. für PtC: 5.7 % C). Das erhaltene Prod. bleibt an der Luft unverändert. Leitet man aber danach unter Erhitzung einen Strom von Luft über das mit C beladene Metall, so erfolgt vollkommene Verbrennung des C, worauf das Metall die ursprüngliche Farbe und das ursprüngliche Gew. zeigt. Das Pt scheint also den C aus dem

Leuchtgas durch bloße Kontakt-Wrkg. frei zu machen und in seinen Poren abzulagern oder zu verdichten, ohne eine engere Verb. mit ihm einzugehen. Die Angreifbarkeit des technischen Pt durch Leuchtgas beim Glühen liegt an dem Rh- und Pd-Gehalt. [S. Einw. des Leuchtgases auf diese Metalle.] TH. WILM (*Ber.* **14**, (1881) 878). Die Angreifbarkeit des Pt in Verbrennungsgasen beim Glühen wird nicht durch suspendierte Kohlenteilchen veranlaßt, sondern durch einen oder mehrere der gasigen Bestandteile der Flamme. Der in der Reduktionsflamme auf Pt erhaltene schwarze Ruß-Nd. schließt bedeutende Mengen des Metalls mit ein (so in 0.022 g eines bei ½stündigem Glühen bei Rotglut erhaltenen Nd. 0.01 g Pt). A. RÉMONT (*Bull. soc. chim.* [2] **35**, (1881) 486). Die Rußbildung bei der Einw. von Leuchtgas auf technisches Pt wird durch einen Gehalt an S ungemein befördert. Dabei scheinen sich Verbb. des Pt und seiner Verunreinigungen mit CS_2 (wie schon von SCHÜTZENBERGER beobachtet) zu bilden; doch kommen bei der B. des Rußes noch andere Faktoren wesentlich in Betracht. Beim Glühen von 0.03 g pulverförmigem Pt in Leuchtgas wurde erhalten eine Gew.-Zunahme von 1.002 g (analog für Ir 0.027, Rh 0.128, Pd 0.080 g). Der abgelagerte Ruß enthält jedenfalls ein wenig S und hinterläßt bei der Verbrennung das unter ihm liegende Platinmetall im Zustand feinerer Verteilung, sodaß man an einer teilweisen Vereinigung mit C nicht zweifeln kann. Bei ähnlichen Verss. unter Anwendung von Blechen findet durch die Berußung im Leuchtgas eine merkliche Korrosion statt, die nach der Verbrennung des Rußes zu Tage tritt und bei Pt mit 3% Gehalt an Ir schon leicht wahrnehmbar, bei Pd sehr stark ist. Mit der Korrosion geht eine Zerstäubung der vorher mit C vereinigten Teilchen einher, sodaß eine Gew.-Abnahme erfolgt. Anzunehmen ist, daß die Carbid-Verbb. unter Mitwirkung sehr leicht zersetzbarer flüchtiger Metall-Verbb. zustande kommen. An der Oberfläche von gewalztem (unreinem) Platinblech besteht eine äußerst dünne widerstandsfähige Schicht, die durch das Leuchtgas weniger leicht angegriffen wird. Nicht selten läßt sich mkr. die B. von Bläschen und die Abschuppung der oberen Schicht beobachten. F. MYLIUS u. C. HÜTTNER (*Z. Instrum.* **29**, (1909) 191). Bei Einw. von Leuchtgas auf reines Platinblech erhält man weniger Rußbildung als auf solchem mit 3.5 % Ir-Gehalt. [Zahlen im Original.] Nach der Berußung zeigt sich der stärkere Angriff des iridiumhaltigen Blechs bei der Verbrennung des C an der wesentlich stärkeren Korrosion und Gew.-Abnahme gegenüber dem reinen Pt. Noch zerstörender wirkt das Leuchtgas, wenn das verunreinigte Platinblech sich mit Oxyden, wie CaO, MgO oder Al_2O_3 (Schamotte) in Berührung befindet: Hier tritt leicht ein völliges Durchfressen an der Berührungszone ein. Der schädliche Einfluß des Ir aber ist nicht groß genug, um die tatsächlich zwischen guten und schlechten Platingeräten beobachteten auffälligen Unterschiede in der Korrosion zu erklären. Ein kleiner Gehalt an Fe und anderen unedlen Metallen ist ebenfalls von geringem Einfluß. Vielleicht beruht die Eigenschaft des leichten Korrosion von schlechtem Pt auf einem Gehalt an Rh. So wurden in zwei verschiedenen Gefäßen a) und b) bei der Analyse die folgenden Zuss. gef.:

	Au	Ag	Cu	Fe	Pd	Rh	Ir	Pt
a)	0.3	Spur	0.2	0.12	0.12	0.02	1.7	97.5
b)		Spur	0.1	0.18	0.08	0.2	1.7	97.7

(Von diesen Gefäßen war a) schwach berußbar und schwach korrodierbar, b) leicht berußbar und leicht korrodierbar). MYLIUS u. HÜTTNER (*Z. Instrum.* **30**, (1910) 190). — Eine Gewichtszunahme von Platinblech beim 6-stündigen Glühen in einer leuchtenden Flamme zum eventuellen Nachweis der Aufnahme von C konnte nicht festgestellt werden, doch wurde das Metall bei dieser Behandlung oberflächlich rauh und brüchig. W. HEMPEL (*Z. angew. Chem.* **1904**, 321).

B. *Flüssigkeiten und Lösungen.* a) *Allgemeines.* — W., HNO_3 und H_2SO_4 oxydieren nicht. [Aeltere Angabe.] Pt geht in einen unamalgamierbaren Zustand über, wenn es kurze Zeit in Berührung ist mit W., wss. Lsgg. von NH_3, den Alkalien, deren Karbonaten oder Chloriden. Die Amalgamierbarkeit wird durch Erhitzen des Pt auf etwa 200° oder durch Einw. von Säuren zurückgewonnen. Zur Erklärung ist anzunehmen, daß Pt Sauerstoff nicht nur absorbiert, sondern ein Oxyd oder Suboxyd bildet. W. SKEY (*Trans. New Zealand Inst.* 8, (1876) 332; *Chem. N.* **35**, (1877) 204). Verd. HNO_3 löst

aus Platinmohr kein Pt. Ebenso verhält sich chloridfreie HNO_2. H_2SO_3 löst beim schwachen Erwärmen etwas Pt und hinterläßt einen groben unl. Rückstand, wie HCl. H_2SO_4 löst nur minimale Spuren (etwa $^2/_{100}$ mg Pt in 15 ccm Lsg. [wahrscheinlich auch nicht gelöst, sondern nur infolge feiner Verteilung durch das Filter gegangen]), bei Wiederholung nichts mehr, auch aus Platinschwamm nichts. Verd. HCl löst beträchtliche Mengen aus dem aktiven Mohr: 10% bis 15% (gef. 12; 18.1, 18.0; 15.5, 16.1; 13.5 je nach der Vorbehandlung des angewandten Mohrs [die verschiedenen Proben Mohr sind durch; voneinander getrennt]). Der unl. Rückstand ist grobkörnig, kompakt, enthält kein fein verteiltes Pt mehr und setzt sich aus der klaren gelben Lsg. sofort schwer zu Boden. L. Wöhler (*Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins, Habilitationsschrift, Karlsruhe* 1901, 33 [I]; *Ber.* 36, (1903) 3482 [II]). Die von A. Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* 91, 59; *J. B.* 1880, 361) konstatierte Löslichkeit des Pt in nitrithaltiger H_2SO_4 [Näheres unter c, γ)] beruht anscheinend auf der Oxydation des Pt durch HNO_2. Konz. HNO_3 oxydiert Platinmohr, weniger leicht Platinschwamm, doch ein wenig selbst blankes Platinblech. Wird mit HCl oft ausgekochter und gegen KJ völlig inaktiver Mohr in CO_2 mit W. ausgewaschen, getrocknet und in CO_2 mit HNO_3 (D. 1.52) erwärmt, so enthält er Oxyd (0.87% O). Auch in H geglühter Mohr, also gesintertes Pt in Körnern, wird dabei oxydiert, doch ist hier der O-Gehalt nicht direkt wägbar. Wöhler (I, 34). — Schon eine Platinschicht von $^1/_{3000}$ Linien Dicke schützt bei sorgfältiger Plattierung das darunter befindliche Metall gegen den Angriff der stärksten Säuren. C. Bromeis (*Dingl.* 116, (1850) 288). Vergleicht man die Löslichkeit der verschiedenen Platinmetalle miteinander, so ergibt sich, daß Pd von allen am leichtesten l. in Säuren ist: es ist, wenn auch schwer, so doch l. in konz. HNO_3 und außerordentlich ll. in Königswasser. Dann folgt Pt, das in Königswasser noch völlig, doch wl. ist. Ru, Rh, Os, Ir sind in kompaktem Zustand in Königswasser unl., in fein verteiltem und frisch gefälltem swl. Als geringe Beimengungen in den l. Metallen aber sind sie l., ebenso wie die l. als Beimengungen der unl. auch fast völlig unl. sind: so ist platinhaltiges Ir unmöglich durch Säuren vom Pt zu befreien. C. Claus (*Beiträge zur Chem. der Platinmet., Dorpat* 1854, 37). — Um in Säuren unl. Platinlegierungen (besonders mit Ir, auf die Königswasser, HCl, $KClO_3$ nicht wirken) zu lösen, erhitzt man sie in einem glasierten Porzellantiegel mit chemisch reinem Zn im Muffelofen, behandelt nach dem Erkalten in der Kälte mit HCl (D. 1.142), wodurch das überschüssige Zn in Lsg. geht, während die Legierung in Form grau gefärbter Nädelchen zurückbleibt, und löst letztere nach dem Waschen mit h. W. in Königswasser. C. Reinhardt (*Chem. Ztg.* 11, (1887) 52; *Chem. Ind.* 10, (1887) 192). — Ueber die Lösungswärme im Vergleich zu andern Elementen s. J. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] 16, 323; *C.-B.* 1878, 241). — Absorption von Säuren und Alkalien durch Platinschwarz: C. Kellner (*Wied. Ann.* 57, (1895) 79; *Ber.* 29, (1896) *Ref.*, 577). — Zers. von W. durch glühendes Pt: V. Regnault (*Ann. Chim. Phys.* 62, (1836) 337; *J. prakt. Chem.* 10, (1837) 151); W. R. Grove (*Phil. Trans.* 137, (1847) 1, 17; *Proc. Roy. Soc.* 3, (1851) 657; *Pogg.* 71, (1847) 194, 221).

b) *Wasser. Wasserstoffperoxyd. Alkalien.* — Löst sich bei lange anhaltendem Kochen in W. in sehr geringer Menge in kolloidem Zustande, zusammen mit Cu, welches das Pt verunreinigte. Traube-Mengarini u. Scala (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 18, (1909) I, 542; II, 111). Die Autoxydation von Mohr durch Wasserzersetzung erfolgt als „nasse Autoxydation", während die von Schwamm und Folie bei 400° zum Typus der trocknen Autoxydation gehört. [Einzelheiten im Original.] Wöhler (II, 3502). — Pt löst sich in den meisten Säuren, wenn sie H_2O_2 enthalten, mit Leichtigkeit. T. J. Fairley (*Rep. Brit. Assoc.* 45, (1875) 42; *Ber.* 8, (1875) 1600). H_2O_2 scheint sowohl in saurer als auch in alkal. Lsg. ohne Einw. auf Pt zu sein. C. Marie (*Compt. rend.* 146, (1908) 476). Durch das gleiche Verhalten von Platinmohr und PtO,xH_2O gegenüber H_2O_2 wird bestätigt, daß im Platinmohr auch PtO,xH_2O enthalten ist. [Näheres s. bei Pt und O.] Wöhler (II, 3491). Die Gründe sind nicht ganz überzeugend. R. Vondráček (*Z. anorg. Chem.* 39, 1904) 25). — Pt wird von NH_3 und fixen Alkalien

so angegriffen, daß es nach der Einw. nur noch bei Ggw. einer Mineralsäure amalgamiert wird. Daraus läßt sich auf eine Oxydation des Pt im Kontakt mit Alkalien bei gewöhnlicher Temp. schließen. W. SKEY (*Trans. New-Zealand Inst.* **3**, (1870) 216; *Chem. N.* **22**, (1870) 282). [S. a. S. 169.] — Wird von einer Lsg., die aus 10 g $KMnO_4$, 10 ccm reiner NaOH und 200 ccm W. besteht, in 24 Stunden etwas oxydiert. MARIE.

c) *Säuren.* α) *Allgemeines.* — Bei Ggw. eines Platinmetalls in Lsg. in einem andern Metall, wie Sn, Pb oder Zn, werden diese Metalle durch verd Säuren sehr viel leichter gelöst, infolge der B. zahlloser kleiner galvanischer Elemente. Bisweilen wird dabei auch etwas von dem Pt-Metall gelöst (z. B. bei Pt-Sn-Legierungen). H. DEBRAY (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1667; *Bull. soc. chim.* [2] **48**, (1887) 650). — [S. a. unter a).]

β) *Salpetersäure.* — Konz., nicht rauchende HNO_3 oxydiert Pt, besonders in der Hitze, deutlich; dabei bildet sich wohl PtO_2 [s. dieses]. MARIE. Während HNO_3 auf reines Pt nicht einwirkt, ist ihre Einw. auf solches Pt, das H okkludiert enthält, sehr stürmisch (Oxydation des H). J. H. GLADSTONE u. A. TRIBE (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 175; *Ber.* **12**, (1879) 390). Pt löst sich in reiner HNO_3 als $Pt(NO_3)_4$ nur, wenn es mit Ag, Ag und Au oder mit einigen andern Metallen legiert ist. [Aeltere Angabe.] So wird die Löslichkeit des Pt in HNO_3 beeinflußt durch Ggw. von Ag, Pb, Bi, Kupfer. CL. WINKLER (*Z. anal. Chem.* **13**, (1874) 369). Platingefäße werden beim Verdampfen von HNO_3 in ihnen angegriffen. J. JANNEK u. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **83**, (1913) 71). Ist in Ggw. von Hg mehr oder weniger l. in konz. HNO_3. N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) II, 171). [Einzelheiten und weitere Angaben bei den verschiedenen Legierungen.]

γ) *Schwefelsäure.* — Durch Reduktion von $PtCl_4$ mit Ameisensäure gefälltes Schwarz ist ll. in sd. H_2SO_4. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. J. S. STAS (*Procès-verbaux des séances de 1877 du comité international des poids et mesures, Paris* 1878, 153). Ueber die Löslichkeit von Pt in H_2SO_4 herrscht große Unsicherheit. Von 21 deutschen und französischen Arbeiten seit 1880 geben 5 an, daß das Pt etwas oder langsam von der sd. Säure angegriffen wird, 7, daß es angegriffen wird, und 9, daß es nur von nitroser Säure angegriffen wird. M. DELÉPINE (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 10 [II]). Sd. konz. H_2SO_4 löst Pt in beträchtlicher Menge, wobei der O der Luft nicht beteiligt ist. (Die Lsg. erfolgt auch in CO_2 oder andern indifferenten Gasen.) Ggw. von überschüssiger H_2SO_3 verhindert das Lösen des Pt. Auch As_2O_3 und besonders Sb_2O_3 zeigen starke Schutz-Wrkgg. LE ROY W. MC CAY (*8. Intern. Kongr. f. angew. Chem. zu New York, 4. bis 13. September* 1912; *Chem. Ztg.* **36**, (1912) 1072). Pt wird in dünner Folie von K_2SO_4 enthaltender sd. H_2SO_4 angegriffen: Die Säure färbt sich nach einer halben Stunde gelb, und die Farbe wird allmählich dunkler bis ockerrot. Dabei verliert ein qcm etwa 0.01 g (0.008 bis 0.012) in der Stunde. Der Angriff ist unregelmäßig und das Metall nimmt ein moiréartiges Aeußere an. Die Verschiedenheit der Einw. in geschlossenen oder offenen Gefäßen liegt nur an den dadurch hervorgerufenen Unterschieden in der Temp., die sehr beträchtlich sind: Bei 350° bis 355° erreicht der Gewichtsverlust 0.04 bis 0.05 g, bei 365° bis 375° 0.12 bis 0.13 g. Nitrose Prodd., die in ganz geringer Menge in der reinen H_2SO_4 des Handels enthalten sind, sind nicht die Ursache der Löslichkeit des Pt: Auch völlig von nitrosen Prodd. freie H_2SO_4 löst 0.008 g Pt und solche mit allmählich steigenden Mengen daran (1 : 50000, : 25000, : 10000, : 1000) löst 0.0075, 0.0118, 0.0083, 0.0080 g Pt, also unabhängig vom Nitrosegehalt; auch bei Zugabe von überschüssiger HNO_3 zur H_2SO_4 wird die Geschwindigkeit der Lsg. des Pt nicht geändert. $(NH_4)_2SO_4$ verzögert die Einw. der H_2SO_4, wie SCHEURER-KESTNER feststellte.

Daß CONROY [vgl. weiter unten] diesen Einfluß nicht fand, liegt an der niedrigen Temp. von 250°, bei der er arbeitete, und bei der der Einfluß noch nicht statthat. Bei 338° ist die verzögernde Wrkg. derartig, daß nach anfänglich geringer Lsg. das Gew. des Metalles sich nicht mehr ändert, solange noch einige mg NH_3 zugegen sind; dann nimmt die Lsg. allmählich wieder ihren Fortgang. [Erklärung dieser Erscheinung im Original.] Bei Anwendung von Platinschwamm statt Platinfolie kann man völliges Lösen erreichen (etwa in 50 Stunden), unter B. von $Pt(SO_4)_2$ und SO_2. DELÉPINE (*Compt. rend.* **141**, (1905) 1013 [I]; II). Läßt man sd. konz. H_2SO_4 sehr lange ihre lösende Wrkg. auf das Pt ausüben, so erhält man äußerst dunkle, in der Kälte rotbraune, in der Hitze fast schwarze Sulfat-Lsgg. Man kann so 20 g Pt in 100 ccm Säure lösen. Nach langem Kochen werden die konz. Lsgg. beim Kochen nach Zugabe von $(NH_4)_2SO_4$ unvollständig reduziert. Das Pt ist in der Lsg. wohl als ein saures Sulfat (das weniger reduzierbar ist als ein normales Salz) vorhanden. Gibt man NH_4Cl zu und kocht, so entfärben sich die Lsgg. vollständig und behalten nur noch 0.01 g Metall auf 100 ccm Säure. Nach Verd. mit dem vierten Teil W. trüben sich die Lsgg. beim Erhitzen plötzlich bei 280° bis 290° und lassen, bei weiterem Erhitzen, Metall ausfallen. Sehr konz. Lsgg. scheiden nach 1 Monat orangerote dünne um einen Mittelpunkt vereinigte Nadeln aus. An der Luft geben sie nach etwa 12 Stunden einen Nd. von orangeroten parallelogrammförmigen lamellaren Kristallen, einem Hydrat der eben erwähnten Nadeln, die sich an der Luft in diese Kristalle umwandeln. DELÉPINE (*Compt. rend.* **142**, (1906) 631). Bei Angriff von Pt durch sd. H_2SO_4 bilden sich SO_2 und Verbb. des dreiwertigen Pt. [Näheres s. bei $Pt(OH)(HSO_4)_2,xH_2O$ und $Pt(OH)_2HSO_4,H_2O$.] Durch O wird die Rk. begünstigt, aber nicht bedingt. DELÉPINE (*Compt. rend.* **150**, (1910) 104; *Bull. soc. chim.* [4] **7**, (1910) 104). — Die Löslichkeit in 250° bis 260° w. 95 %ig. H_2SO_4 beträgt nach 28 Stunden 0.04 g. J. T. CONROY (*J. Soc. Chem. Ind.* 22, (1903) 465). Der Angriff von Handelsplatin durch reine konz. (94 % ig.) H_2SO_4 beim neunstündigen Erhitzen auf 400° beträgt auf 1 qdm in der Stunde in der Leere 0.001 g, in O 0.124 g; von reinem Pt in der Leere 0.0006 g, in O 0.0227 g (dabei wird das Handelsplatin stark moiriert, das reine nur dekapiert); von reinem Pt in einer etwa 2 % Anhydrid enthaltenden H_2SO_4 0.0265 g, in einer 98.6 % ig. H_2SO_4 0.0076 g, in 96.75 % ig. 0.0014 g (wobei die Temp. eine Stunde lang etwa 450° betrug). Aus den Verss. läßt sich schließen, daß bei Säuren von einer Konz., wie sie die Industrie liefert, der O der Luft es ist, der als oxydierendes Agens wirkt, während bei Säuren von noch höherer Konz. das freie in der Säure enthaltene SO_3 den zur Oxydation notwendigen O liefert. L. QUENNESSEN (*Compt. rend.* **142**, (1906) 1341; *Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 620). — Je 1000 kg H_2SO_4 lösen (bei der Konz. in gewöhnlichen Apparaten) 2 g Pt, und 5 g bei Ggw. von viel HNO_3. A. SCHEURER-KESTNER (*Mechan. Mag., April* **1866**; *J. Franklin Inst.* [3] 52, (1866) 69, 471). Der Gewichtsverlust der Platinapparate bei der Konz. von H_2SO_4 liegt nicht an einer einfachen mechanischen Wrkg.; das gesamte gelöste Pt findet sich in der sauren Lsg. Wenn die Säure frei von nitrosen Prodd. ist, so löst sie bei Konzz. bis 93 % bis 94 % 1 g Pt auf die Tonne Säure, bis 98 % 6 bis 7 g, bei 99½ % etwa 9 g. Enthält die Säure jedoch nitrose Prodd., so löst sich das Metall in viel beträchtlicherem Maße. Mit Ir legiertes Pt widersteht der Einw. der Säure besser als reines: In 57 Tagen verloren zwei Gefäße aus reinem und aus mit Ir im Verhältnis 1 : 3 legiertem Pt in sd. H_2SO_4 19.66 % und 8.88 % ihres Gew. [Einzelheiten im Original.] SCHEURER-KESTNER (*Compt. rend.* **81**, (1875) 892; *Bull. soc. chim.* [2] **24**, (1875) 505). Gegenüber E. HARTMANN u. F. BENKER (*Z. angew. Chem.* **16**, (1903) 1152), die obige Zahlenangaben wiederholen, führt für 94 %ige Säure 0.6 g, für 97 %ige 2.0 g als mittleren Verlust auf 1 Tonne an W. C. HERAEUS (*Z. angew. Chem.* **16**, (1903) 1201). Geht man mit der Konz. der Säure über das Monohydrat hinaus, so steigt die Löslichkeit des Pt in noch weit höherem Grade, bis 1 kg auf die Tonne rauchender (Nordhäuser) Schwefelsäure. Alle diese Zahlen hängen von der Form der angewandten Apparate und der Oberfläche des Metalls, die in Berührung mit der Säure ist, ab: Mit einer Säure von derselben Reinheit läßt sich die Löslichkeit des Metalls auf den vierten Teil oder noch tiefer erniedrigen. So ist in den Apparaten von Kessler der Gew.-Verlust des Metalls auf

die Tonne gewöhnlicher Säure 0.100 bis 0.150 g, für eine sehr konz. Säure von 98 bis 99% 1 bis 1.5 g. SCHEURER-KESTNER (*Compt. rend.* 86, (1878) 1082; *Bull. soc. chim.* [2] 30, (1878) 28; *J. Pharm. Chim.* 28, (1878) 170). Eine völlig reine (von nitrosen Prodd. freie) H_2SO_4 löst das Pt nicht auf, nitrosehaltige löst es um so mehr, je größer die Konz. der Säure ist. Die Säure aus den Bleikammern greift das Pt selbst bei Ggw. von überschüssiger H_2SO_3 an, die nicht auf die salpetrige Säure wirkt. [Einzelheiten im Original.] SCHEURER-KESTNER (*Compt. rend.* **91**, (1880) 59). Die Löslichkeit in nitrithaltiger H_2SO_4 beruht auf der Oxydation des Pt durch HNO_2. WÖHLER (I, 35). Pt ruft die Zerstörung von $(NH_4)_2SO_4$ durch sd. H_2SO_4 hervor, indem es von der H_2SO_4 zu $Pt(SO_4)_2$ gelöst wird: $3Pt(SO_4)_2 + 2(NH_4)_2SO_4 = 2N_2 + 3Pt + 8H_2SO_4$. Infolge dieser Einw. darf Pt bei der Bestimmungsmethode von N nach Kjeldahl nicht angewandt werden. [Einzelheiten im Original.] DELÉPINE (I, 886; II). Ein Gemisch von 1 T. HNO_3 (D. 1.436) mit 5 T. H_2SO_4 (D. 1.84) entwickelt bei Einw. auf Na im Kontakt mit Pt Gas nur am Pt, während das Na völlig blank bleibt. G. J. BURCH u. J. W. DODGSON (*Chem. N.* 69, 225; *C.-B.* **1894** I, 1073). — Pt wird (im Gegensatz zu Au) beim Erhitzen mit $KMnO_4$ und konz. H_2SO_4 nicht gelöst. A. H. ALLEN (*Chem. N.* 25, 85; *C.-B.* 1872, 308). — Die aus gegossenem Pt gefertigten Kessel sind für die Fabrikation der H_2SO_4 haltbarer als die geschmiedeten. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. DEBRAY (*Compt. rend.* 54, (1862) 1139; *J. prakt. Chem.* 87, (1862) 293). — Mit Pt überzogenes Zn löst sich schon in H_2SO_4 von 60°, die auf 1 T. Säure 7000 T. W. enthält. C. GOURDON (*Compt. rend.* 76, (1873) 1250). [S. a. bei den Legierungen des Pt mit Zn und mit Pb.]

δ) *Salzsäure.* — Gefälltes Pt ist in Berührung mit Luft l. in h. konz. HCl. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. STAS. Verd. HCl löst Platinschwarz bei Luftabschluß teilweise (bis 10 bis 18%), von O völlig befreites jedoch nicht mehr. C. ENGLER u. L. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* 29, (1902) 5). Mit Fe, Zn, H oder Natriumformiat gefälltes Pt (und Platinmetalle, besonders Pd [s. dieses] und Rh) ist in HCl bei Ggw. von Luft auffallend ll. bzw. oxydierbar. [Näheres im Original.] TH. WILM (*Ber.* **14**, (1881) 636). Beim Befeuchten von Platinmohr auf einem Filter mit wss. HCl wird das Filter gelb. Wäscht man dann, so läuft ein gelbes, $PtCl_4$ enthaltendes Filtrat ab. Später aber wird, selbst beim Waschen mit HCl, das Filtrat wieder klar. Die Lsg. von Pt hat aufgehört und beginnt erst wieder, nachdem man das Metall einige Zeit der Luft ausgesetzt hat. Wahrscheinlich ist es möglich, auf diese Weise den Mohr völlig in Lsg. zu bringen. Ebenso verhält sich Platinschwamm, wenn auch nicht so ausgesprochen. W. L. DUDLEY (*Proc. Am. Assoc. Adv. Sci.* **1893**, 105; *J. Am. Chem. Soc.* 15, (1893) 273). In fein verteiltem Zustande ist Pt auch bei Luftabschluß in einer Atm. von CO_2 in konz. HCl l., doch erst nach 24-stündigem Erhitzen auf 200° im geschlossenen Rohr, und auch dann nur in geringer Menge, 1 mg Pt in 20 ccm (= $^1/_{200}$% Pt). WÖHLER (*Ber.* **36**, (1903) 3483). Die Einw. von HCl im Verein mit dem oxydierenden Einfluß der Luft auf gefällte Platinrückstände selbst bei gewöhnlicher Temp. während bloßem Stehenlassen dauert fast unbeschränkte Zeit, sodaß es wahrscheinlich ist, daß sich ein solches durch H gefälltes Gemenge von Platinmetallen oder ein solches unmittelbar aus der Mutterlauge von $(NH_4)_2PtCl_6$ durch Fe erhaltenes schließlich völlig lösen läßt. Diese Einw. erstreckt sich außer auf ein Gemenge von mit unedlen Beimengungen vermischten Platinmetallen selbst auf die an und für sich in reinem Zustande in Königswasser unl. Metalle Rh und Ir, wenn sie in fein verteilter Form vorliegen. Bei den mit H ausgeschiedenen Metallen ist während der langsamen Einw. von HCl in der Kälte keine Gasentwicklung zu bemerken. Das fast homogene Pulver quillt dabei oft zu warzenförmigen Gebilden auf, die beim Uebergießen mit W., wodurch die Lsg. sich schön himbeerrot färbt, wieder zum ursprünglich gleichförmigen Pulver zerfallen. Mit der wachsenden Zahl der salzsauren Auszüge werden die Lsgg. immer reiner tiefrot.

Zwar gehen die Metalle in einer gewissen Reihenfolge in Lsg. (der Farbenwechsel der Auszüge geht von gelbgrün über gelbbraun, rötlichbraun bis rein dunkelrot), doch läßt sich eine Trennung der Metalle von einander so nicht ausführen. [Einzelheiten und nähere Angaben im Original.] WILM (*Zur Chem. d. Platinmetalle, Magister-Abhandlung, Dorpat* (*St. Petersburg*) 1882, 39). — Reines Pt (Blech) wird von rauchender HCl unter dem Einfluß des Lichts angegriffen (in der Dunkelheit nicht). Bei Ggw. von $MnCl_2$ ist die Angreifbarkeit unter vergleichbaren Mengen etwa doppelt so groß wie in seiner Abwesenheit. Doch ist die Ggw. zum Lösen nicht notwendig. M. BERTHELOT (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1297; *Ann. Chim. Phys.* [8] **3**, (1904) 299). — Beim Lösen von elektrolytisch auf Pt abgeschiedenem Fe in HCl geht stets etwas Pt in Lösung. H. KINDER (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 631). — Eine Einw. von HCl in verschiedenen Lösungsmitteln: $CHCl_3$, CCl_4, C_2H_5Cl, C_6H_6, $SiCl_4$, $SnCl_4$, PCl_3, $SbCl_5$, S_2Cl_2, $SOCl_2$ auf Pt oder Pd konnte nicht wahrgenommen werden. HCl in $AsCl_3$ wirkt ein, aber nicht mehr als reines $AsCl_3$. H. E. PATTEN (*J. Phys. Chem.* **7**, (1903) 172).

ε) *Königswasser.* — L. in Königswasser bei überschüssiger HCl zu H_2PtCl_6, bei sehr überschüssiger HNO_3 zu Platinichlorid-Stickstoffoxyd. Aehnlich verhält sich ein Gemisch von HNO_3 und HBr. [Aeltere Angabe.] Löst sich (im Gegensatz zu Au) nicht in einem Gemisch von Nitrose und HCl (1 : 1). H. BORNTRÄGER (*Repert. anal. Chem.* **7**, (1887) 741; *C.-B.* **1888**, 100). Pt löst sich nur in Königswasser, das NO enthält. E. MILLON (*Compt. rend.* **14**, (1842) 906). Durch starken Druck kann das Lösungsvermögen des Königswassers gegen Platinerz erhöht werden. H. DULLO (*J. prakt. Chem.* **78**, (1859) 369; *Dingl.* **157**, (1860) 152; *Chem. N.* **1**, (1860) 204; *J. Chim. méd.* [4] **6**, (1860) 259; *Chem. techn. Mitth.* (*Elsner*) **10**, (1860/61) 126). Nur wl. in Königswasser bei Ggw. größerer Mengen von K-Salzen. TH. W. RICHARDS u. A. STAEHLER (*Ber.* **39**, (1906) 3611; *C.-B.* **1907** I, 9). Aus einer Legierung von Pt mit Ir wird durch Königswasser nicht sämtliches Pt herausgelöst; viel bleibt beim Iridium. A. MUCKLÉ u. F. WÖHLER (*Ann.* **104**, (1857) 368; *J. prakt. Chem.* **73**, (1858) 318; *Dingl.* **149**, (1858) 237). Pt widersteht in Legierung mit Ir der Einw. von Königswasser sehr stark. J. W. MALLET (*Proc. Roy. Soc.* [A] **80**, (1908) 83). — Ueber die Einw. von Königswasser auf Pt s. a. T. A. EDISON (*Scient. Amer.* **41**, (1879) 216; *Chem. Ztg.* **3**, (1879) 650).

ζ) *Verschiedene Säuren.* — Unl. in H_2SeO_4. E. MITSCHERLICH (*Pogg.* **12**, (1828) 630; s. a. *Pogg.* **9**, (1827) 630; *Ann. Chim. Phys.* **36**, (1827) 100). — HJ greift so gut wie nicht an. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* **42**, (1856) 894; *Ann.* **101**, (1857) 196; *J. prakt. Chem.* **69**, (1856) 420). Schwamm löst sich in HJ- (und J-)Lsg. zu PtJ_4. [Näheres s. dort.] W. PULLINGER (*Ber.* **24**, (1891) 2294). — HJO_3 wirkt nicht ein. A. CONNELL (*Edinb. phil. J.* **11**, (1831) 72; *Schw.* **62**, (1831) 495; *Am. J. sci.* (*Sill.*) **21**, (1832) 376). — Konz. H_3PO_4 greift beim Erhitzen an der Luft an, bei Luftabschluß nicht. HÜTTNER (*Z. Instrum.* **26**, (1906) 191; *Z. anorg. Chem.* **59**, (1908) 216). — Trichloressigsäure in der Lsg. in Nitrobenzol wirkt nicht ein. J. H. MATHEWS (*J. Phys. Chem.* **9**, (1905) 659).

d) *Salzlösungen.* — Reduziert $FeCl_3$ zu $FeCl_2$. A. BÉCHAMP u. C. SAINTPIERRE (*Compt. rend.* **52**, (1861) 757; *J. prakt. Chem.* **84**, (1861) 382). Die Abgabe des Cl durch die Lsg. von $FeCl_3$ bei Ggw. von Pt liegt nicht an dem Pt, sondern erfolgt auch ohne dieses beim Kochen, indem die Lsg. konzentrierter wird. PERSONNE (*Bull. soc. chim.* **4**, 65; *J. B.* **1862**, 196). S. dagegen die Erwiderung von SAINTPIERRE (*Bull. soc. chim.* **4**, 74; *J. B.* **1862**, 80), in der er die früheren Angaben völlig aufrecht hält. $FeCl_3$ in saurer Lsg. ist auf Pt ohne Einfluß. C. MARIE (*Compt. rend.* **146**, (1908) 476). Ueber die Reduktion von $FeCl_3$ durch Pt zu $FeCl_2$ s. a. H. SCHILD (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **47**, 251; *C.-B.* **1888**, 1166); von $FeCl_3$

und AgCl durch Pt D. Tommasi (*Rend. Ist. Lombardo* [2] **11**, (1878) 281; *J. Pharm. Chim.* [4] **29**, (1879) 291). Reduktion von Ferrisalz-Lsgg. durch amalgamiertes Zinkblech und Platinblech: A. L. Beebe (*Chem. N.* **53**, 269; *C.-B.* **1886**, 601). — Pt vermag auch dem $AuCl_3$ und $PdCl_4$ das Cl zu entziehen. Erhitzte man Pt mit diesen Chloriden in verschlossenen Röhren (um den Staub der Luft auszuschließen) auf 100°, so wurden in 18 bis 20 Stunden von 1.177 g Pt in der Lsg. des $PdCl_4$ 0.002 g Pt gelöst, wobei sich am Boden der Röhre metallisches Pd reduziert fand, während von 1.5820 g in $AuCl_3$-Lsg. nach 18 Stunden zwar keine Fällung erhalten wurde, das Blech aber schwach vergoldet war (es wog 1.5855 g) und die Fl. Pt gelöst enthielt. Saintpierre (*Compt. rend.* **54**, (1862) 1079; *J. prakt. Chem.* **90**, (1863) 381). — Ueber das Gleichgewicht von Pt mit $PtCl_4$-Lsg. (Auflösung von Pt unter Verbrauch von Platinisalz und B. von Platosalz) s. E. Bose (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 314). — Pt wird deutlich oxydiert (allerdings in geringerem Maße als auf elektrolytischem Wege) durch 2.5% K_2SO_4 in 10%ig. H_2SO_4, 5% $KMnO_4$ in 2%ig. NaOH (sowie in H_2SO_4), n. $K_2Cr_2O_7$ in n. H_2SO_4, 12% $K_4Fe(CN)_6$ in 2%ig. NaOH, HNO_3, $KClO_3$ in n. H_2SO_4. Nicht merklich dagegen wird es oxydiert durch H_2O_2 in saurer oder alkal. Lsg. und 5% $FeCl_3$ in 3%ig. HCl. Das gebildete Oxyd läßt sich kolorimetrisch nachweisen durch Lösen in w. verd. etwas KJ enthaltender HCl. C. Marie (*J. Chim. Phys.* **6**, 596; *C.-B.* **1908 II**, 1498). — Pt ist in Lsgg. von KCN völlig unlöslich. H. Rössler (*Z. Chem.* **1866**, 175; *Z. anal. Chem.* **5**, 403; *Bull. soc. chim.* [2] **6**, 323; *J. B.* **1866**, 292). Wird von konz. sd. Lsg. von KCN angegriffen, indem es unter Entw. von H, dessen Vol. genau im Verhältnis zur gelösten Menge Pt steht, in $K_2Pt(CN)_4$ übergeführt wird. [Ueber die thermischen Vorgänge s. das Original.] In W. gelöstes $Hg(CN)_2$ wird durch Pt selbst beim Sieden nicht ausgefällt. Gibt man jedoch nur wenig KCN hinzu, so scheidet sich Hg unmittelbar ab, indem es sich mit dem Pt verbindet. H. Sainte-Claire Deville u. J. H. Debray (*Compt. rend.* **82**, 241; *C.-B.* **1876**, 194). Die Löslichkeit des Platinschwamms in einer etwa 10%ig. Lsg. von KCN ist bei gewöhnlicher Temp. sehr gering (in 8 Tagen beim häufigen Umschütteln nur 1.4 mg), wird aber durch Anwendung von h. konz. Lsg. des KCN bedeutend erhöht (bei etwa 5-stündigem Kochen 0.0715 g). Durch Ggw. von Alkaliamalgam wird das Lösen erheblich beschleunigt (bei Ggw. von K-Amalgam in etwa 4 Stunden bei gewöhnlicher Temp. 0.0236 g), durch Hg allein nicht. Das Lösen erfolgt auch unter Ausschluß von O und findet unter Entw. von H statt. Das Pt verhält sich also in diesem Falle wie ein unedles Metall, das W. in alkal. Lsg. zu zers. vermag. [Kritik der Verss. von Deville u. Debray im Original.] Die Ursache des Lösens ist jedenfalls in der äußerst geringen Dissoziation der komplexen Platincyanverbindungen zu suchen, durch die ein „Wegfangen" der Platinionen stattfindet und die B. neuer Platinionen begünstigt wird. F. Glaser (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 15). Ist als rauhes Blech l. in sd. KCN-Lsg. (0.030 g für 1 ccm und Stunde). Poliertes Blech ist weniger l. als das rauhe; in der Kälte ist die Löslichkeit Null, sie beginnt erst bei 100°. A. Brochet u. J. Petit (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1095; *Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 741, 913; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 1255; *Ann. Chim. Phys.* [8] **3**, (1904) 433). Die Löslichkeit von Mohr in KCN-Lsg. wird durch Ggw. von O oder H_2O_2 erhöht. L. Wöhler (*a. a. O.*, 3502). — Eine Einw. von Kupferoleat auf Pt findet in keinem der untersuchten Lösungsmittel statt. Sammis (*J. Phys. Chem.* **10**, (1906) 606).

e) *Verschiedenes.* — Wss. Cl löst das Pt langsam. [Aeltere Angabe.] — Wss. und salzsaure Br-Lsg. ist ohne jede Wirkung. P. Waage (1871) bei R. Wagner (*C.-B.* **1875**, 713 [Original.]). — Taucht man sorgfältig gereinigte Pt-Platten in Lsgg. von kolloidem Cu, so schlägt die rote Farbe des Tyndall'schen Bündels in kurzer Zeit in Weiß um. Anscheinend wird dabei das kolloide Cu durch das Pt in metallischem Zustand niedergeschlagen und durch kolloides Pt ersetzt. Diese Vermutung wird durch ultramikroskopische

Unterss. bestätigt. M. PHILIPSON (*Bull. Acad. Belg.* **1912**, 580; *C.-B.* **1913** I, 383). Pt in Plattenform fällt kolloides Ag nicht. PHILIPSON (*Z. Chem. Ind. Koll.* **11**, 49; *C.-B.* **1912** II, 2034). H_2S und $(NH_4)_2S$ bilden mit Pt wohl ein Sulfid, da das Pt nach der Einw. nicht mehr amalgamierbar ist. H_2CrO_4 macht es dann wieder amalgamierbar. W. SKEY (*Trans. New Zealand Inst.* **3**, (1870) 216; *Chem. N.* **22**, (1870) 282). — Wird in reinem Zustande von Nitrosylchlorid in der Kälte nicht angegriffen, gibt aber beim mehrtägigen Erwärmen damit auf 100° $PtCl_4,2NOCl$ [s. dieses]. J. J. SUDBOROUGH (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 663). — Im zugeschm. Rohr bei gewöhnlicher Temp. wird Pt in Drahtform von Sulfurylchlorid nicht angegriffen; selbst nach mehrstündigem Erhitzen auf 150° ist das Aussehen nur wenig verändert. Nach mehrtägigem Erhitzen auf diese Temp. aber finden sich in der Fl. viele kleine rotbraune Kristalle von $PtCl_4$ [s. dieses]. H. B. NORTH (*Bull. soc. chim.* [4] **9**, (1911) 647). — Wird durch $AsCl_3$ geschwärzt. H. E. PATTEN (*J. Phys. Chem.* **7**, (1903) 170). — Pt scheidet aus salzsaurem Wismutpolonium und aus RaD und RaF enthaltenden Radiobleichlorid-Lsgg. RaF (Radiotellur) ab. K. A. HOFMANN u. V. WÖLFL (*Ber.* **40**, (1907) 2426). — Reduziert die Lsg. von $HgCl_2$ in Aethylacetat nicht. E. ALEXANDER (*Rkk. von Salzen in Aethylacetat, Dissert., Gießen* **1899**, 7). — Wird in 192 Stunden von Rotwein nicht angegriffen. CARPENÉ (*Boll. Soc. Gen. dei Vinicoltori ital.* **3**, 482; *C.-B.* **1888**, 1450).

C. *Feste Stoffe, ihre Schmelzen und Dämpfe.* a) *Elemente.* — Gibt beim Erhitzen mit *Schwefel* PtS [s. dieses]. E. DAVY. Gasförmiger S wirkt bei 950° bis 1240° nicht besonders stark auf Pt ein. G. PREUNER (*Z. anorg. Chem.* **55**, (1907) 282). B. von Platinsulfid in fl. S [Näheres bei Pt und S]: A. WIGAND (*Ber. d. physik. Ges.* **6**, 495; *C.-B.* **1908** II, 1803). — Mit *Selen* bildet Platinschwamm beim Erhitzen ein Selenid [s. dieses]. BERZELIUS. Ueber die Verwandtschaft von S und Se zu Pt s. A. ORLOWSKY (*J. russ. phys. Ges.* **13**, 547; *Ber.* **14**, 2823; *J. B.* **1881**, 24; *C.-B.* **1882**, 145). — Verhalten gegen *Jod* s. oben bei A, e, δ). — Ein glühender Platindraht wird durch *Phosphor* sofort zerstört. W. R. HODGKINSON u. F. K. S. LOWNDES (*Chem. N.* **58**, (1888) 223). Besonders gefährlich sind für Pt Dämpfe von P. [Einzelheiten, besonders bezüglich der Zerstörung von Thermoelementen, im Original.] H. LE CHATELIER (*Mesure des températures élevées, Paris* **1900**; *Min. Ind.* **9**, (1901) 522). Beim Erhitzen von Pt mit P im geschlossenen Rohr steigt der Druck zuerst infolge des verdampfenden P an und fällt (im Augenblicke der Einw.) dann plötzlich. So ergibt sich die Temp. der B. von Platinphosphid zu etwa 600°. Aus $Mg_2P_2O_7$ durch Erhitzen mit Platinblech gebildeter Phosphordampf wirkt auf reines Pt bei 910° ein; auch schon bei 900°, jedoch langsamer. Für sehr dünne Folie ist die Temp. noch etwas niedriger. W. C. HERAEUS (*Z. angew. Chem.* **1902**, 919). Im übrigen s. über die Phosphide des Pt und die Rk.-Prodd. bei der Einw. von P auf Pt bei Pt und P. — *Bor* nimmt bei seiner B. aus fein gepulverter Borsäure und K in Platingefäßen eine beträchtliche Menge des Pt auf. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **114**, (1892) 320). Pt gibt beim Zusammenschmelzen mit beiden Modifikationen des B vor dem Lötrohr ein Platinborid. [Näheres bei diesem.] F. WÖHLER u. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* **43**, (1856) 1086). — Nimmt beim Erhitzen auf Rotglut keinen *Kohlenstoff* [s. a. Abschnitt A, g)] auf, J. B. BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* **82**, (1876) 591; *Ann. Chim. Phys.* [5] **8**, (1876) 175); verbindet sich mit C (Lampenruß) nicht. A. COLSON (*Compt. rend.* **93**, 1074; *J. B.* **1881**, 79; *C.-B.* **1882**, 137). Beim Glühen von Pt über einer Spirituslampe setzt sich an den Stellen, wo das Innere der Flamme mit dem Metall in Berührung kommt, ein Ruß an, bei dessen Verbrennung etwas Pt als Rückstand übrig bleibt. BERZELIUS.

Läßt sich in Berührung mit C im Essenfeuer schmelzen, CHENEVIX u. DESCOTILS (*Ann. Chim.* 67, (1808) 89); doch scheint es hierbei nicht C, sondern Si aufzunehmen. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Hdb.*, 6. Aufl., III, 1072). [Näheres s. bei Pt und Si; vgl. jedoch auch die Angaben bei Platincarbid.] Pt wird von C (Ruß aus leichtem Teeröl mit etwas SiO_2 und einer gewissen Menge Fe_2O_3) beim Glühen sehr merklich angegriffen. A. RÉMONT (*Bull. soc. chim.* [2] 35, (1881) 486). [Im Uebrigen s. die Angaben bei Platincarbid.] — Pt geht, wenn man geschm. *Kalium* im Luftstrom darauf verbrennt, in großer Menge als Kaliumplatinat in Lösung. K. A. HOFMANN u. H. HIENDLMAIER (*Ber.* 39, (1906) 3184). Wird durch K oder *Natrium* bei höheren Tempp. leicht und unter Erglühen unter B. der betreffenden Legierungen angegriffen. DAVY bei OSTWALD (*Elektrochemie, Leipzig* 1896, 206). Pt ist unl. in Natrium. C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* 55, 666; *C.-B.* 1889 II, 1043). Wird durch Dämpfe der Alkalimetalle sehr stark angegriffen. J. DEWAR u. A. SCOTT (*Chem. N.* 40, (1879) 294). Auch in einer N-Atm. greifen die Dämpfe von Na schon bei beginnender Hellrotglut an, viel intensiver noch bei stärkster Gelbglut. V. MEYER (*Ber.* 13, (1880) 392). Na dringt bei höherer Temp. sehr leicht in Pt ein. Bringt man das so behandelte Pt dann in eine Fl., die das Na fortnimmt, so bleibt das Pt in erheblich aufgelockertem Zustand zurück. Von einem Blech von 7 cm Länge, 2 cm Breite und etwa 8 g Gew., das in geschm. Na im bedeckten eisernen Gefäß einige Minuten auf Rotglut erhitzt worden war, fielen bei Einw. von A. nach dem Erkalten etwa 0.8 g Pt als Pulver nieder, während das Blech in einem Zustand zurückblieb, als ob es platiniert worden wäre. M. SACK (*Z. anorg. Chem.* 34, (1903) 313). — *Silicium* greift Pt bei hoher Temp. sehr leicht an. [Einzelheiten im Original.] SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 49, (1857) 62; *J. Pharm. Chim.* [3] 31, (1857) 116). Ebenso wie P [s. oben] sind Dämpfe von Si für Pt besonders gefährlich. LE CHATELIER. [Näheres s. bei Platinsilicid.] — Ein glühender Platindraht wird von *Arsen* sofort zerstört. HODGKINSON u. LOWNDES. [Weitere Angaben bei Platinarsenid.] — Pt wird sehr leicht von geschm. *Germanium* zerfressen. WINKLER bei V. MEYER (*Ber.* 20, (1887) 499); MEYER. — Löst man, nach dem Zusammenschmelzen von Platinerzen mit *Zink* oder auch mit andern Metallen, den erhaltenen Zinkkönig in einer Säure, so hinterbleibt ein schwarzes Pulver, das nach dem Trocknen in vielen Fällen explodiert. Diese Tatsache wurde zuerst von COLLET-DESCOTILS (*Mém. Soc. d'Arcueil* I, 370; *Gilb.* 27, (1807) 233) an dem Rückstand festgestellt, den er nach dem Schmelzen von 4 T. Zn mit 1 T. rohem Pt aus der entstandenen fein gepulverten Legierung durch wiederholtes Herauslösen des Zn mit erst k., dann w. H_2SO_4 erhielt. Er verlor durch Behandlung mit HCl seine explosiven Eigenschaften. Durch Schmelzen mit 2 T. Zn und folgende ähnliche Behandlung wie bei COLLET-DESCOTILS erhielt DÖBEREINER (*Pogg.* 37, (1836) 548) ein in der Htize verpuffendes Metallpulver; ähnlich auch BUNSEN (*Ann.* 146, (1868) 275), der die Explosivität der aus dem Zn abgeschiedenen Metalle als auf einem allotropen Zustand beruhend ansah. Aus den reinen Metallen (nicht den Erzgemischen) erhielten DEVILLE u. DEBRAY (*Compt. rend.* 94, (1882) 1557) sowie DEBRAY (*Compt. rend.* 90, (1880) 198; 104, (1887) 1470, 1580, 1667) explosive Rückstände nur bei Rh, Ir und Ru, nicht bei Pt, Pd und Os. Kurze Andeutungen über hierher gehörige Erscheinungen noch bei FARADAY u. STODART (*Phil. Trans.* 112, (1822) 253; *Phil. Mag.* 60, (1822) 863); FARADAY (*Researches, London* 1859, 77). E. COHEN u. TH. STRENGERS (*Z. physik. Chem.* 61, (1908) 699). [Ausführliche Literatur-Uebersicht auch bei STRENGERS (*De explosieve Platinametalen, Dissert., Utrecht* 1907).] [Ins Einzelne gehende Angaben über die explosiven Platinmetalle siehe bei den einzelnen Metallen.] Die Explosion der explosiven Platinmetalle beruht auf der Vereinigung des in ihnen okkludierten H und O zu H_2O. COHEN u. STRENGERS (*a. a. O.*, 752); STRENGERS. Ueber die Explosivität von Platinmetallen vgl. a. TH. WILM (*J. russ. phys. Ges.* 18, (1886) 376; *Ber.* 19, (1886) 951). — Pt löst sich unter sehr großer Wärmeentwicklung schon von etwa 800° an in *Cer*, wenn man es als dünnen zusammengehämmerten Draht darin einträgt. Die Löslichkeit be-

trägt bis zu 90 %, wobei die auftretende Wärme genügt, um die Legierung im Augenblick der B. zum Schmelzen zu bringen. Eine 25 % Pt enthaltende Legierung ist hart und spröde und übertrifft an pyrophorer Kraft jedes im Handel befindliche Pyrophormetall. H. KELLERMANN (*Die Ceritmetalle und ihre pyrophoren Legierungen, Halle a. S.*, **1912**, 88). Ueber Legierungen mit Cer vgl. a. A. HIRSCH (*J. Ind. Eng. Chem.* 3, 880; *C.-B.* **1912** I, 1286). [Näheres ds. Hdb. VI.] — Sämtliche *flüchtigen Metalle* greifen das Pt (und seine Verbb.) unter dem Einfluß der zur Verflüchtigung nötigen Hitze an. Zn, Sb, Cu und Ag geben bei ihrer Schm.-Temp. genügend Dämpfe ab, um Pt anzugreifen. LE CHATELIER. — [Ueber die Einw. der hier nicht angegebenen Elemente auf Pt s. die einzelnen Legierungen.]

b) *Oxyde.* — Pt wird beim Erhitzen durch K_2O_4 oxydiert. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Wird von Li_2O bei Ausschluß von Luft, DITTMAR (*J. Soc. Chem. Ind.* 3, (1884) 138; 7, (1888) 730), selbst bei Weißglut, TROOST, nicht angegriffen. — Wird durch Li_2O und lithiumreiche Schmelzen angegriffen; färbt dabei das beim Zusammenschmelzen von Li_2CO_3 mit Sand erhaltene Li_4SiO_4 (aus dem Platintiegel herausgelöst) grünlich. R. RIEKE u. K. ENDELL (*Sprechsaal* **43**, (1910) 683; *C.-B.* **1911** I, 7). — Geschm. Na_2O_2 greift schnell an. W. L. DUDLEY (*J. Am. Chem. Soc.* 18, 901; *C.-B.* **1896** II, 999). Wird Pt in schwammigem oder fein verteiltem Zustand mit Na_2O_2 innig gemischt, so verbrennt es beim Erhitzen auf Rotglut etwa wie Zunder. Wird die Verbrennung an einem Punkte des Gemisches eingeleitet, so pflanzt sie sich schnell durch die ganze M., die dabei zu glänzender Rotglut erhitzt wird, fort. Ein Tiegel aus Pt hält nur sehr wenige Schmelzungen von Na_2O_2 aus. [Näheres s. bei $Pt_2O_3,2H_2O$.] DUDLEY (*Am. Chem. J.* 28, (1902) 64). Beim Erhitzen von sehr feinem Pulver oder von Schwamm im Nickeltiegel mit Na_2O_2 bildet sich in W. unl. Natriumplatinat. LEIDIÉ u. QUENNESSEN (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 181). — Geschm. festes BaO und SrO enthaltendes Alkalisalz greift merklich an. O. SACKUR (*Z. physik. Chem.* 78, (1912) 567). — [Ueber die Einw. von SiO_2 bei Ggw. von C oder andern Reduktionsmitteln auf Pt bei höheren Tempp. s. die Angaben bei Platinsilicid.] — Oxydation des Pt durch Braunstein: H. ROSE (*Schw.* **29**, (1820) 282). — Einw. von Pt auf As_2O_3: A. F. GEHLEN (*Schw.* **20**, (1817) 353).

c) *Hydroxyde.* — Gibt beim Schmelzen mit KOH Kaliumplatooxyd [s. dieses]. BERZELIUS. Wird beim Schmelzen mit KOH oxydiert. G. BISCHOF (*Schw.* 45, (1825) 209). Wird von schmelzendem KOH, NaOH oder $Ba(OH)_2$ selbst bei Rotglut nicht angegriffen, sobald die Luft abgeschlossen ist. Bei Luftzutritt erfolgt jedoch Einw., die durch B. von Peroxyd zu erklären ist. [Näheres im Original.] W. DITTMAR (*Z. anal. Chem.* 24, (1885) 76). Auch bei Abschluß von Luft wird Pt durch Aetzalkalien bei erhöhter Temp. angegriffen. KERL (*Muspratt's Handb. Chem.* **1900**, VII, 310). Durch NaOH findet bei 400° noch keine Einw. statt. Sie erfolgt erst bei über 700°. [Zahlen im Original.] Nach dem Erkalten sieht die Schmelze dunkel aus und hinterläßt beim Lösen in W. einen schwarzen Rückstand. Der Goldtiegel (in dem die Verss. vorgenommen wurden) zeigt einen schwarzen, mit einem Gummispatel abreibbaren Beschlag. Dieser schwarze Beschlag und der schwarze Rückstand bestehen aus reinem Platin. M. LE BLANC u. L. BERGMANN (*Ber.* 42, (1909) 4741). NaOH oxydiert das Pt weit weniger als die andern Hydroxyde. [Aeltere Angabe.] — LiOH [s. a. Abschnitt f)] greift Pt beim Schmelzen an. BERZELIUS. Es übt (ebenso wie andere Li-Verbb.) auf Pt bei Rotglut eine stark korrodierende Wrkg. aus, ARFVEDSON bei DITTMAR (*Chem. N.* 50, (1884) 5; *J. Soc. Chem. Ind.* 3, (1884) 303; *J. Chem. Soc.* 46, (1884) 1071); greift nur an, wenn es mit RbOH oder CsOH verunreinigt ist, TROOST bei DITTMAR; wenn Luft zu-

gegen ist. DITTMAR. Aeltere Angaben über Einw. von LiOH auf Pt bei L. KRALOVANSZKY (*Schw.* **54**, (1828) 232, 346); L. N. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* **7**, (1818) 287; *Ann. Min.* **3**, (1818) 119; *Schw.* **21**, (1817) 450); H. A. VON VOGEL (*Schw.* **21**, (1817) 345).

d) *Nitrate.* — Einw. von geschm. NH_4NO_3 auf Platin: J. A. BUCHNER (*Buchner's Repert.* **39**, (1831) 360; *Pharm. C.-B.* **1832**, 240). — Beim Erhitzen von Pt mit KNO_3 bildet sich eine braune in W. unl. Verb. von PtO_2 und KOH und eine in W. mit gelbbrauner Farbe l. Verb. [s. bei Kaliumoxyd-Platinioxyd]. TENNANT (*Scher. J.* **1**, (1799) 308). Besser als Pt widerstehen der Einw. von schm. KNO_3 Gold und Silber. J. LANG (*Pogg.* **118**, (1863) 282). Ueber das Schmelzen von Platinblech mit KNO_3 im Porzellantiegel s. KÖTTIG (*J. prakt. Chem.* **71**, (1857) 190). Sämtliche Platinmetalle werden beim Schmelzen mit KOH und KNO_3 zu den höchsten Oxydationsstufen oxydiert: PtO_2, RhO_2, RuO_3, OsO_3 und OsO_4 und IrO_4 (im Gegensatz zur Ansicht von BERZELIUS, daß das Sesquioxydul gebildet werde). C. CLAUS (*Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat* **1854**, 41). — Pt wird durch Schmelzen von $Ba(NO_3)_2$ und $Sr(NO_3)_2$ angegriffen. [Aeltere Angabe.]

e) *Phosphorverbindungen.* — Beim Erhitzen von P_2O_5 in O im Platinschiffchen wird PtP_2O_7 [s. dieses] gebildet. R. E. BARNETT (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 513; *Proc. Chem. Soc.* **11**, (1895) 89). — Schm. H_3PO_4 greift Pt an. C. W. JURISCH (*Dingl.* **267**, 9, 424; *C.-B.* **1888**, 531). — Pt gibt beim Zusammenschmelzen mit Phosphorglas und Kohle PtP_2 [s. dieses]. PELLETIER. — Wird von PCl_3 nicht angegriffen. GLADSTONE (*Phil. Mag.* [3] **35**, (1849) 345; *J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 40; *Ann.* **74**, (1850) 88; *J. B.* **1849**, 243; **1850**, 276). [Ueber die bei Einw. von PCl_5 auf Pt entstehenden Verbb. s. bei Pt, P und Cl.] — Wird (Tiegel) durch Veraschen und Glühen von auf einem Papierfilter befindlichen Ammoniummagnesiumphosphat nicht angegriffen. M. SCHMOEGER (*Z. anal. Chem.* **37**, 308; *C.-B.* **1898** II, 379). [Ueber die B. eines Platinphosphids beim Glühen von $Mg_2P_2O_7$ in Platintiegeln durch Reduktion des Salzes zu P s. die Angaben von HERAEUS im Abschnitt a).]

f) *Karbonate.* — Pt wird von schm. Alkalikarbonaten angegriffen, mehr wohl bei Anwesenheit von Mn infolge der B. von Alkalimanganat. [Zahlen im Original.] L. L. DE KONINCK (*Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 569; *Ber.* **12**, (1879) 2257; *J. Chem. Soc.* **38**, (1880) 581). Ein Platintiegel verlor bei der Aufschließung von Kiesen und Blenden bei Anwendung gleicher Teile Na_2O_2 und Na_2CO_3 bei jeder Operation 0.05 bis 0.1 g an Gewicht. TH. POLECK (*Ber.* **27**, 1051; *C.-B.* **1894** I, 1048). Beim Aufschließen der in Säuren unl. eisenhaltigen Rückstände von Eisenerzen mit Na_2CO_3 im Platintiegel wird das Pt etwas angegriffen und geht dann mit HCl in Lsg. In 7 g Na_2CO_3 werden beim wenige Minuten langen Schm. von Eisenerz auf dem Gebläse 0.0008 g Pt gelöst. Dieses Pt vermag bei der direkten titrimetrischen Best. des Fe Fehler hervorzurufen. [Einzelheiten im Original.] R. W. MAHON (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 578; *C.-B.* **1894** I, 107). Beim Glühen an der Luft von Li_2CO_3 (und LiOH) in einem Platintiegel wird dieser oberflächlich dunkelgelb oder olivengrün gefärbt und stärker angegriffen als von andern Alkalien, vielleicht weil ein Lithiumperoxyd entsteht und dieses dann Lithiumplatinoxyd bildet. BERZELIUS; TROOST. Li_2CO_3 greift Pt beim Glühen an, wobei es selbst in beträchtlichem Maße zu Li_2O_2 verwandelt wird; beim Erhitzen in H wird das Pt nicht angegriffen, das Li_2CO_3 aber allmählich in Li_2O überführt. Auch in N findet kein Angriff des Pt statt. DITTMAR. — [Näheres über die beim Schmelzen mit Alkalikarbonaten und S entstehenden S-Verbb. s. bei Pt, K und S und Pt, Na und S.]

g) *Verschiedene Stoffe.* — Widersteht, selbst in sehr fein verteiltem Zustande, der Einw. von geschm. $(NH_4)_2SO_4$ und wird bei 250° bis 350° von Alkalichloriden und -bromiden nur unmerklich angegriffen. Durch ein

Gemenge dieser Salze aber, besonders von $(NH_4)_2SO_4$ und NH_4Br oder KBr, geht die Korrosion des Metalls sehr schnell vor sich. Bei Anwendung der Br-Verbb. bildet sich Ammoniumbromoplatinat [siehe dieses]. Die Cl-Verb. bildet sich nur in geringerem Grade, mit J wurde eine Verb. nicht erhalten. G. Méker (*Compt. rend.* **125**, (1897) 1029). Schm. $CaCl_2$ greift durch das dabei gebildete CaO unter B. einer braungrauen M. an. Kraus (*Pogg.* **43**, (1838) 138). [Die Angreifbarkeit von Pt durch geschm. Erdalkalichloride nimmt von Ca über Sr zu Ba zu, in offenbarem Zusammenhang mit dem in derselben Weise steigenden Löslichkeitsvermögen der Chloride für die betreffenden Oxyde. L.] Leitet man CO_2 unter Umrühren in eine Schmelze von $CaCl_2$ im Platintiegel bei Weißglut, so erhält man eine braune M., die beim Auslaugen mit W. $CaCl_2$ und wenig CaO abgibt, während $CaCO_3$ und Flocken von Pt und SiO_2 ungelöst bleiben. Petzholdt (*J. prakt. Chem.* **17**, (1839) 464). Geschm. KBr greift Pt nur an, wenn es $KBrO_3$ enthält. J. S. Stas (*Unterss. über die Gesetze der chemischen Proportionen...*, übersetzt von L. Aronstein, *Leipzig* **1867**, 337). — Borax (200 g) nimmt bei 4-stündigem Erhitzen auf Rotglut in einem Platingefäß Pt (0.6 mg) auf. J. G. Rose (*Chem. N.* **98**, 104; *C.-B.* **1908** II, 1205). Gibt beim Zusammenschmelzen mit Borax und Pyrit PtS [s. dieses]. H. Sainte-Claire Deville u. H. Debray (*Monit. industr.* [5] **6**, (1879) 548; *Chem. Ind.* **3**, (1880) 22). Schm. beim Erhitzen mit Borax und Kohle zu einer harten spröden etwas kristallinischen M., die beim Lösen in Königswasser Borsäure liefert. Descotils (*Ann. Chim.* **67**, (1808) 88). — Gibt mit Schmelzen von KCN oder Kaliumeisencyanid $K_2Pt(CN)_4$ [s. dieses], worauf die Angreifbarkeit von Platintiegeln durch schm. Alkalicyanide beruht. Gmelin. Beim Erhitzen von mit Platinschwarz versetztem KCN neben einem Gefäß mit W. in der Leere auf 500° bis 600° entwickeln sich große Mengen von H unter B. eines Doppelcyanids von K und Pt. Der H ist mit etwas NH_3 vermischt und enthält außerdem 4½ bis 12% CO. Beim Erhitzen über Rotglut sublimiert Ammoniumkarbonat. Die hauptsächliche Rk. verläuft nach $4KCN + 2H_2O + Pt = K_2Pt(CN)_4 + 2KOH + 2H$. Demnach zers. Pt unter dem Einflusse von KCN das W. [Ueber die thermischen Vorgänge bei der Rk. s. das Original.] Sainte-Claire Deville u. Debray (*Compt. rend.* **82**, 241; *C.-B.* **1876**, 193). — Schm. K_2SiO_3 greift Pt sehr stark an. J. Traube (*Ber.* **24**, (1891) 3079). — Bei der Anwendung als Thermoelement nimmt Pt bei hohen Tempp. Verunreinigungen auf, die in den Draht hineindiffundieren. C, Leuchtgas usw. bringen diese Wrkg. nur durch ihren reduzierenden Einfluß auf andere Substanzen hervor, die Pt anzugreifen vermögen, und unter denen Fe (das in Form von Dampf an das Pt herantritt) und SiO_2 die wichtigsten sind. In oxydierender Atm. sind Silikate und Eisenoxyde wirkungslos. Bei Tempp. über 900° wirken Dämpfe geringer Mengen von Rh und besonders Ir (rein oder in Legierung mit Pt) ein. [Einzelheiten im Original.] W. P. White (*Phys. Rev.* **23**, (1906) 449; *Physikal. Z.* **8**, (1907) 338). — Bedeckt sich beim öfteren Glühen von V-Präparaten (im Platintiegel) mit einer Legierung [s. diese]. Berzelius (*Schw.* **62**, (1831) 349; *Ann. Chim. Phys.* **47**, (1831) 337). — Wird als Elektrode in einem geschm. Gemenge von Kaliumniobfluorid und NaFl zerfressen. Marignac (*Compt. rend.* **66**, (1868) 180; *Arch. phys. nat.* [2] **31**, (1868) 99). — Amalgamiert sich beim Schütteln mit NH_4- oder Na-Amalgam unter Wasser. L. Cailletet (*Compt. rend.* **44**, (1857) 1250). Gibt mit Wasserstoffamalgam an der Luft W. unter Wärmeentwicklung. Löw (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, 307; *J. B.* **1870**, 205). — Wirkt verschlechternd auf Kautschuk ein. W. Thomson u. F. Lewis (*Chem. N.* **64**, (1891) 169).

Platin und seine Verbindungen im Allgemeinen.

Uebersicht: I. Physikalische und chemische Eigenschaften, S. 181. — II. Elektrolyse, S. 198. — III. Physiologisches Verhalten, S. 222. — IV. Verwendung, S. 223. — V. Analytisches, S. 240.

I. Physikalische und chemische Eigenschaften. A. *Physikalische Eigenschaften.* a) *Thermische Eigenschaften.* — [Hier folgen eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten Daten und allgemeinere Angaben. Einzelheiten s. bei den betreffenden Verbb.] — Die Affinität des Pt zum O ist recht bedeutend. Die Bildungswärme von $Pt(OH)_2$ beträgt 19220 cal., wonach die von PtO zwischen der des Ag_2O und des HgO liegt. Der Wert wird erhalten, wenn man von der Oxydationswärme von Ameisensäure (für die fl. Säure) 64020 cal. die Wärmetönung der Reduktion von $Pt(OH)_2$ durch Ameisensäure 44800 cal. abzieht. Die Berechnung der Bildungswärme der Cl- und Br-Verbb. des Pt aus der bei der Reduktion der in W. gelösten Verbb. durch CO beobachteten Wärmetönung ergibt:

$(Pt,Cl_4,2NaCl,aq) = 84\,620$ cal. \
$(Pt,Cl_2,2NaCl,aq) = 41\,830$ cal. } Differenz 42 790 cal.

$(Pt,Br_4,2KCl,aq) = 57\,160$ cal. \
$(Pt,Br_2,2KCl,aq) = 31\,930$ cal. } Differenz 25 230 cal.

Für die Differenzen, also die Wärmetönungen der Reduktion der Platinisalze zu Platosalzen, erhält man durch direkte Bestt. 43030 und 25350 cal. Die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation von H_2PtCl_6 durch NaOH ist die gleiche, ob man 2, 4 oder 6 Mol. NaOH anwendet: 27216, 27240 oder 27336 cal. Die Neutralisationswärme ist etwa ebenso groß wie für 2 Mol. der übrigen starken Wasserstoffsäuren, HCl, HBr und HJ (27400 cal.). Hieraus folgt: Wenn 1 Mol. wasserfreies $PtCl_4$ sich mit 2 Aeq. eines in W. gelösten Metallchlorids (aus der Gruppe der Alkalien, alkal. Erden oder der Mg-Gruppe) zu einem in W. gelösten Doppelchloride vereinigt, so ist die Wärmetönung stets dieselbe und gleich derjenigen, die der Rk. von $PtCl_4$ mit einer aeq. Menge von HCl in wss. Lsg. entspricht. J. THOMSEN (*System. Durchführung thermochem. Unterss., Stuttgart* 1906, 231). Bezieht man die Werte der Wärmetönungen auf den für die betreffenden Stoffe normalen Aggregatzustand, so erhält man bei 18° in cal.:

Reaktion	Bildungswärme der Verbb.	Lösungswärme der Verbb.	Wärmetönung bei B. der wss. Lsgg.
$Pt,Cl_2,2KCl$	45170	—12220	32950
$Pt,Cl_2,2NH_4Cl$	42550	— 8480	34070
$Pt,Cl_4,2KCl$	89500	—13760	75740
$Pt,Cl_4,2NaCl$	73720	+ 8540	} 82260
$Pt,Cl_4,2NaCl,6H_2O$	92890	—10630	}
$Pt,Br_2,2KBr$	32310	—10630	21680
$Pt,Br_4,2KBr$	59260	—12260	47000
$Pt,Br_4,2NaBr$	46790	+ 9990	} 56780
$Pt,Br_4,2NaBr,6H_2O$	65330	— 8550	}

THOMSEN (*a. a. O.*, 248, 249). Für Rkk. auf nassem Wege sind die Wärmetönungen: $(Pt,Cl_2,2HCl,aq)$ 41830, $(Pt,Br_2,2HBr\ aq)$ 31840, $(Pt,Cl_4,2HCl,aq)$ 84620, $(Pt,Br_4,2HBr,aq)$ 57160, THOMSEN (*a. a. O.*, 251; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 453 [II]); $(Pt,O_2,6HCl,aq)$ 64060, $(Pt,O_2,6HBr,aq)$ 80360, $(Pt,O,6HCl,aq)$ 31550, $(Pt,O,6HBr,aq)$ 43440. Dabei kann H_2 ohne Aenderung ersetzt werden durch K_2, Na_2, $(NH_4)_2$, Mg usw. THOMSEN (II). — Lösungswärme von Pt-Verbb. im Allgemeinen im Vergleich mit andern Salzen: THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 16, 323; *C.-B.* 1878, 241). — Im Mittel [Einzelheiten s. bei den Legierungen] ist die atomare Gefrierpunktserniedrigung von Pt in verschiedenen Metallen für Konzz. von etwa 1 At. in 100: in Cd 4.5, Pb 6.4, Bi 2.1, C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* 61, (1892) 911), Tl 5.08 bis 6.33. HEYCOCK u. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* 65, (1894) 34).

b) *Optische Eigenschaften.* α) *Farbe.* — [S. a. einzelne Angaben bei β).] — Die Platinisalze sind gelb oder braun, die Platosalze dunkelbraun, rot oder farblos. Die Platinisalze erteilen den Flüssen keine Farbe. [Aeltere Angabe.] — Die Farbe der Oxyde der Platinmetalle hängt allgemein von dem Hydratwassergehalt ab. Sie ist in der Regel umso heller, je verdünnter die Lsgg. sind, in denen die Fällung erfolgt. Mit zunehmender Konz. und Temp. nähert sich die Farbe dem Schwarz. Dunkelfärbung tritt auch beim Erhitzen der frisch gefällten hellen Oxyde infolge Wasserverlustes ein. Selbst bloßes Lagern an der Luft genügt schon, um der Farbe einen dunkleren Ton zu verleihen. L. Wöhler u. W. Witzmann (*Z. anorg. Chem.* 57, (1908) 332). — H_2PtCl_6 und Na_2PtCl_6 zeigen in einem und demselben Lösungsmittel völlig identische optische Eigenschaften. Die Lichtabsorption von Säure und Salz hängt vom Dissoziationsgrade nicht ab, ebensowenig von der Temp. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Lichtabsorption ist sehr gering. Der für die Absorption nach Hartley und Baly charakteristische Wendepunkt der Kurven bleibt für sämtliche Lsgg. unveränderlich. Merklich verändert werden nur die Intensitäten einerseits im äußersten Violett, andererseits im äußersten noch gut meßbaren Teil des sichtbaren Spektrums, im Grün. [Einzelheiten im Original.] A. Hantzsch mit R. Clark (*Ber.* 41, (1908) 1221). Die Absorption von Lsgg. von $H_2PtCl_6 + nHCl$ nimmt beim Erhitzen etwas zu. Entsprechend wachsen auch die Molekularextinktionen im sichtbaren Gebiet. [Einzelheiten im Original.] Hantzsch (*Z. physik. Chem.* 72, (1910) 363). — Die Färbung der Salze des Typus $MCl_2,4NH_3,PtCl_2$ (wo M = Zn, Ni, Co, Cu) steht in Beziehung zu der vom NH_3 bevorzugten Bindung mit einem der zwei in dem Mol. befindlichen Metallatome. Die des Typus $(PtCl_2,4NH_3)MCl_2$ sind wie die wasserfreien Halogenide des Zn, Co, Cu usw. gefärbt. Da sich das Gleiche an den Salzen $(LiCl,nH_2O)MCl_2$ beobachten läßt, kann man schließen, daß in den angeführten Verbb. des Pt „das W. zurückgehalten wird wie vom LiCl". Analoge Konstitution kann man auch für die wasserhaltigen Verbb. der Chloroplatinate mit den Alkali- und Erdalkalimetallen nachweisen. N. Kurnakoff (*Tagebl. Congr. Russ. Naturf. Aerzte Moskau* 1894, No. 10; *Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 341). — Die Platincyandoppelsalze sind in wasserfreiem Zustande weiß, in wasserhaltigem gefärbt. Namentlich das Ca- und Mg-Salz geben das Kristallwasser schon bei verhältnismäßig niedriger Temp. vollständig ab, nehmen es aber nach dem Erkalten ebenso leicht wieder auf. [Benutzung zu sympathetischen Färbungen und weitere Einzelheiten im Original.] J. Schoras (*Ber.* 3, (1870) 13). Auch bei $Sc_2[Pt(CN)_4]_3$ spielt der W.-Gehalt (18 und 21 Mol.) für die Färbung eine Rolle. N. Orlow (*Chem. Ztg.* 36, (1912) 1407; *C.-B.* 1913 I, 686). [Näheres bei Sc und Pt.] — Die Doppelverbb. des Platocyanids, zu deren B. es eine außerordentliche Neigung hat (z. B. Kaliumnatriumplatocyanid, Kaliumstrontiumplatocyanid usw.) besitzen viel ausgezeichnetere Farben als das einfache Platocyanid. So lassen sich durch allmähliche Zugabe von Na-Salz zu einer Lsg. von $K_2Pt(CN)_4$ Kristalle erhalten, deren Farbe von Hellgelb bis ins tief Goldgelbe übergeht. So nimmt ferner die Tiefe des gelben Tons bei $BaPt(CN)_4$ mit der Menge der Verunreinigung durch K-Salz zu. Das Maximum der Farbenpracht tritt stets erst ein, wenn gleiche Aeqq. der beiden Platocyanide vereinigt sind. Diese Doppelsalze sind dann auch eigentliche chemische Verbb., denn es ist meist damit zugleich eine Aenderung der Kristallform verbunden. C. A. Martius (*Ueb. die Cyanverbb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen* 1860; *Ann.* 117, (1861) 374). Die Platinrhodanide sind sämtlich stark gefärbt, umso stärker, je mehr S sie enthalten. G. B. Buckton (*Chem. Soc. Quart J.* 7, (1854) 22; *J. prakt. Chem.* 64, (1855) 75).

β) *Fluoreszenz.* — Kristalle der Platindoppelcyanide sind in der Regel zugleich doppelbrechend, doppelabsorbierend, „doppelmetallisch" und sehr stark

fluorescierend, mit Beziehungen der Fluoreszenz zu fixen Richtungen im Kristall und zu den Azimuten der Polarisationsebenen der einfallenden und der ausgesandten Strahlen. G. G. STOKES (*Phil. Mag.* [4] **6**, (1853) 398; *Pogg.* **91**, (1854) 307; *Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, (1856) 504 [I]). Die Platocyanide der Alkalien und alkal. Erden leuchten im Violett des Spektrums sehr lebhaft und glänzend. Die Säure selbst gibt schon einen sehr deutlichen Effekt und wird in ultravioletten Strahlen blau. Das K-Salz zeigt eine schöne blaue Nuance, das Ba- und Ca-Salz ein sehr lebhaftes Grün, das Mg-Salz einen ebenfalls sehr lebhaften roten Ton, beim Erhitzen (infolge Entwässerung) einen grünen. Außerdem zeigen infolge besonderer Oberflächenwirkung die bei Tageslicht reflektierten Lichtstrahlen je nach der Stellung der einfallenden Strahlen verschiedene Nuancen. Im Phosphoroskop leuchtet das K-Salz lebhaft grün, das Ba-, Ca- und Mg-Salz (letzteres nach vorherigem Erhitzen) wie in ultravioletten Strahlen, während das Mg-Salz in der Kälte keinen wahrnehmbaren Effekt gibt. Bei schnellerer Drehung bei 400 Touren würden wohl auch beim K- und beim k. Mg-Salz die Eigenschaften dieselben werden wie in ultravioletten Strahlen. [Ueber das Spektrum des bei Einw. von ultravioletten Strahlen emittierten Lichtes s. das Original.] E. BECQUEREL (*Compt. rend.* **49**, (1859) 27; *Ann. Chim. Phys.* [3] **57**, (1859) 40; *Arch. phys. nat.* [2] **6**, (1859) 21). Die Fluoreszenzerscheinungen der Doppelplatocyanide sind außerordentlich mannigfaltig, da jedes Salz mehrere Hydrate bildet, die sämtlich in bezug auf Farbe und Fluoreszenz verschieden sind. Die Körperfarbe wird hauptsächlich von der Absorption der die Fluoreszenz erregenden Strahlen bedingt. Außerdem haben [vgl. vorher] die meisten Verbb. der Gruppe sehr schöne, jedoch mit der Fluoreszenz nicht in näherem Zusammenhang stehende Oberflächenfarben. Man erhält die verschiedenen Hydrate dadurch, daß man das betreffende Salz auf Papierstreifen oder Thonplatten aufträgt, allmählich erwärmt oder über H_2SO_4 trocknet und dann wieder behaucht. Viele Hydrate sind sehr wenig beständig und entstehen oft zufällig. Bei genügendem Erwärmen werden die Salze farblos. E. HAGENBACH (*Pogg. Jubelbd.* **1874**, 309). $BaPt(CN)_4$ zeigt „innere Dispersion“: Das dispergierte Licht ist prächtig grün, das durchgelassene gelb. D. BREWSTER (*Rep. Brit. Assoc.* **1850**, 5). Mit „innerer Dispersion“ ist Opaleszenz gemeint. G. G. STOKES (*Phil. Trans.* **143**, (1853) 385; *Pogg.* **96**, (1855) 541; *Phil. Mag.* [4] **10**, (1855) 95 [II]). $MgPt(CN)_4$ ist sehr empfindlich und fluoresziert mit rotem Licht. Auch das blaue Licht, das $K_2Pt(CN)_4$ unter gewissen Aspekten zeigt, rührt von Fluoreszenz her. Die Platocyanide von Ba, Sr und Ca sind ungemein lichtempfindlich und fluoreszieren grün in verschiedenen Abstufungen. Die Empfindlichkeit besteht nur in festem Zustande. Die Lsgg. sehen aus wie reines W. Die Platocyanide der Schwermetalle sind in den meisten beobachteten Fällen unempfindlich für Licht. Doch ist der hellgelbe Nd. mit $Hg(NO_3)_2$ außerordentlich und der mit $AgNO_3$ einigermaßen lichtempfindlich. STOKES (II). $MgPt(CN)_4$ zeigt nur sehr geringe rote Fluoreszenz, GRAILICH (*Kristallogr.-opt. Unterss., Wien u. Olmütz* **1858**, 112); sehr schöne Fluoreszenz, die etwas mehr ins Orange geht als die des Chlorophylls. HAGENBACH (*a. a. O.*, 313). $MgPt(CN)_4$ ist im durchgehenden Licht dichroitisch. Der ordentliche Strahl erscheint hell carminrot, der außerordentliche dunkel blutrot. Die Fluoreszenz tritt im weißen Licht nicht sehr deutlich hervor, weil sie, besonders auf den Seitenflächen, durch die lebhafte Oberflächenfarbe überstrahlt wird. Im Sonnenlicht aber, das durch blaues oder violettes Glas gegangen ist, erglüht der Kristall in prachtvoll gelbrotem Fluorescenzlicht. [Genaue Einzelheiten über den Dichroismus der Fluoreszenz, aus denen sich der Beweis der Perpendikularität der Lichterscheinungen zur Polarisationsebene ergibt, im Original.] E. LOMMEL (*Sitzungsber. Erlangen* **12**, (1880) 27, 33; *Wied. Ann.* **8**, (1879) 634; **9**, (1880) 108). Vielleicht zeigen Platincyaniddoppelsalze unter dem Einfluß der von der negativen Elektrode ausgehenden Entladungen eine orientierte Fluoreszenz. E. WIEDEMANN (*Wied. Ann. Beibl.* **3**, (1879) 526). Fast alle Platincyaniddoppelsalze haben unter dem Einfluß der Entladungen eine Fluoreszenz, keine Doppelfluoreszenz, solange

sie unzers. sind. $BaPt(CN)_4$ zeigt an der Luft oder nach kurzem Verweilen in der Leere, ohne dabei von elektrischen Entladungen getroffen zu sein, im durchgehenden Licht so gut wie keinen Dichroismus. Dieser tritt auch nach einer einzigen Entladung im kräftigen grünen Fluoreszenzlicht nicht auf, wohl aber nach einer Reihe von Entladungen, während der Kristall an der Oberfläche braun geworden ist, im durchgehenden Lichte stark. Im reflektierten Licht erscheint entsprechend ein sehr starker orientierter Flächenschiller, dessen Polorisationsebene senkrecht zur Hauptachse liegt. Aehnlich verhalten sich auch andere Platindoppelcyanide. Dichroismus tritt auch bei längerem Verweilen in der Leere (unter Verlust von W.) ohne elektrische Entladungen auf. [Theoretische Erklärungen im Original.] WIEDEMANN (*Wied. Ann.* 9, (1880) 157). Die Lumineszenz von entwässerten Metallplatocyaniden unter Einw. von Kathodenstrahlen und die Fluoreszenz, die durch das durch ein Uviolglasfilter filtrierte Licht eines Eisenbogens erregt wird (beide photographisch aufgenommen), sind von verschiedener Farbe. Die Spektren aber sind fast identisch. Nur bewirken die Kathodenstrahlen eine Zunahme der Banden. Die Banden, die fast alle mehr oder weniger häufig auftreten, wobei die hellsten die häufigsten sind, rühren vom $Pt(CN)_2$ her. Ihre Intensität wechselt, je nachdem am $Pt(CN)_2$ noch chemische Bestandteile (Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Kristallwasser) angehängt werden. [Untersucht wurden die Doppelplatocyanide des NH_4, K, Na, Ca, Sr, Ba, Mg und einige Salze mit zwei Metallen.] $H_2Pt(CN)_4$ fluoresziert rot, ebenso das Er- und Y-Salz; das Cu-Salz blau, aber schwach; H_2PtCl_4 und H_2PtCl_6 nicht. J. BEUEL (*Z. wiss. Phot.* **11**, 150; *Ann. Phys. Beibl.* **36**, (1912) 1245). — Das Fluoreszenzspektrum der Platocyanid-Verbb. enthält fast nur Grün. H. LEHMANN (*Verh. d. physik. Ges.* **12**, (1910) 900). — Einige Tropfen der Lsg. von $MgPt(CN)_4$ in W. zeigen nach dem Verdunsten auf Glas von der oberen und der unteren Fläche des Kristallhäutchens reflektierte Farben mit nahezu denselben Beziehungen zueinander wie beim Safflor-Rot. STOKES (I). — Die Platocyanide und eine Anzahl von Platosaminen machen X-Strahlen sichtbar, indem sie unter ihrer Einw. fluoreszieren, am meisten $K_2Pt(CN)_4,3H_2O$. [Weitere Angaben bei Verwendung.] H. JACKSON (*Proc. Chem. Soc.* **12**, (1896) 58). — Die Lsg. von 2 Aeq. KJ und 1 Aeq. $PtCl_2$ zeigt Fluoreszenz. J. H. GLADSTONE (*Edinb. phil. J.* **1**, (1855) 83; *Chem. Gaz.* **12**, (1854) 420; *J. prakt. Chem.* **64**, (1855) 438). — Tribolumineszenz zeigen K_2PtCl_6 und die Platocyanide von K, Li, Na, Br, Mg und Yttrium. D. GERNEZ (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1338). — Die Lsg. von $K_2Pt(CN)_4$ fluoresziert (im Gegensatz zur Angabe von R. BÖTTGER (*J. B. Physik. Ver.* 1854/55, 22; 1855/56, 24; *Pogg.* **95**, (1855) 176; **97**, (1856) 333)) nicht. STOKES (II). — Mechanische Lichtempfindlichkeit von Platinlüstern: F. ALEFELD (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 1087, 1127; *C.-B.* **1907** I, 387).

γ) Spektrum. *γ¹) Allgemeines.* — Ein vollständiges Verzeichnis sämtlicher Arbeiten über das Spektrum des Pt findet sich bei H. KAYSER (*Handb. Spektr.* VI, 304 bis 306). — Das Spektrum des glühenden Pt zeigt keine glänzenden Linien. A. MASSON (*Compt. rend.* **31**, (1850) 887; **32**, (1851) 127; *Ann. Chim. Phys.* [3] **31**, (1851) 323). — Das *Funkenspektrum* der Verbb. ist schon mit schwachen Funken charakteristisch. Das Metall gibt nur mit starkem Funken ein Spektrum. J. FORMÁNEK (*Die qual. Spektralanalyse, 2. Aufl., Berlin* **1905**, 154). Pt gibt bei Erzeugung von Kondensatorentladungen durch W. ein starkes kontinuierliches Spektrum. H. KONEN u. H. FINGER (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 166). Mehrere Linien des Funkenspektrums sind schwächer als die Luftlinien, in deren Nähe sie erscheinen. W. HUGGINS (*Phil. Trans.* **154**, (1864) 152; *Pogg.* **124**, (1865) 294 [I]). Der Charakter des Pt-Spektrums ist im Funkenspektrum nur schwach ausgedrückt. Das wahre metallische Spektrum verblaßt allmählich mit einer Serie von Punktgruppen und hört bei etwa 162 auf (F bzw. H des Sonnenspektrums 90 bzw. 100). [Photographie im Original.] W. A. MILLER (*Phil.

Trans. 152, (1863) 878 und Tafel 39, Fig. 5). Natur des Pt als Stromträger im elektrischen Funken: S. R. MILNER (*Proc. Roy. Soc.* [A] 81, (1908) 299; *C.-B.* 1909 I, 976). — Das *Bandenspektrum* des $PtCl_4$ in der Flamme des Bunsenbrenners, das dem sich bildenden $PtCl_2$ zugeschrieben werden muß, wird von 16 Banden gebildet, die zu je zweien gruppiert sind, wie bei $CuCl_2$, doch breiter und ausgedehnter als dort. Ihr rechter Rand (nach der violetten Seite) ist sehr ausgeprägt. Nach links sind sie abgeschwächt. Einige sind von schwarzen, gleich weit von einander entfernten Linien durchfurcht. Ferner sieht man einige nebelhafte schwächere zu zweien oder dreien gruppierte Streifen. Das Spektrum erstreckt sich von Rot bis Violett. Einige Banden, nicht die stärksten, sind auch noch oberhalb des inneren Konus der Flamme sichtbar. GOUY (*Compt. rend.* 85, (1877) 442; vgl. a. *Ann. Chim. Phys.* [5] 18, (1879) 100). Das Flammenspektrum des $PtCl_4$ ist nur von kurzer Dauer. FORMÁNEK. — *Absorptionsspektrum*: Wss. Lsg. von $PtCl_4$ absorbiert nur einseitig den blauen und violetten Teil des Spektrums. Solche von K_2PtCl_6 liefert einen verwaschenen Streifen (Mitte 486.0) und eine Auslöschung im Blau und Violett. Mit Alkannatinktur reagieren Platinsalze nicht. FORMÁNEK. — Die helleren Linien des Platinspektrums scheinen sämtlich normal zu sein. P. G. NUTTING (*Bull. Bur. Stand.* 2, (1906) 446). — Es ist schwer zu entscheiden, ob Fe-Linien im Pt-Spektrum oder Pt-Linien im Fe-Spektrum oder beiden Metallen gemeinsame Linien etwaiger Verunreinigungen vorhanden sind. W. N. HARTLEY (*Proc. Chem. Soc.* 18, 30; *C.-B.* 1902 II, 625).

γ^2) *Lage der Linien.* — Das Funkenspektrum des Pt zeigt die Linien: grün 547.6, 539.0, 536.8, 530.2, 522.7, 506.0, blau 487.9, indigoblau 455.3 [444.2, 441.5, 439.2] und 432.7, FORMÁNEK; bezogen auf F (Sonne) = 2200, H = 5277 (wo nicht anders bemerkt scharfe Linien, h = nicht in Linien auflöslicher Lichtnebel, die Zahl in () = Intensität): 689 (5), 913 (h), 939 (h), 950 (5), 958 (5), 1041 (5), 1045 (5), 1073.7 (doppelt), 1367 (7), 1459 (5), 1484 (5), 1561 (2), 1653 (1), 1689 (3), 1879 (1), 2857 (1), 2936 (3), 2999 (7), 3156 (1), W. HUGGINS (I, 622) [Umrechnung dieser Zahlen bei W. GIBBS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] 47, (1869) 200)]; bezogen auf die Fraunhoferschen Linien D = 1002.8 und 1006.8, E = 1522.7 und 1523.7: 1325.7 (1), 1488.2 bis 1489.0 (3), 1576.8 (1), 1806.1 bis 1806.9 (2), 2057.0 (1) [1, 2, 3 = steigende Helligkeitsgrade], 2540.5. G. KIRCHHOFF (*Unterss. üb. d. Sonnenspektr.*, *Berlin* 1866 II, 16). S. a. KIRCHHOFF (*Abh. Berl. Akad.* 1861, 63; 1862, 227). Bei Pt erhält man mit 10 Entladungen = 0.00028 mg die Linien $\lambda\lambda$ = 3064.8, 3036.6, 2794.3 (diese ist die stärkste). Mit nur 5 Entladungen erscheint keine Linie. W. N. HARTLEY u. H. W. MOSS (*Proc. Roy. Soc.* [A] 87, (1912) 46). Beim Nachleuchten [vgl. das Original] von mit Platinelektroden versehenen mit reinem N gefüllten Entladungsröhren treten die 3 Linien des Pt 2988, 3064 und 3157 auf. P. LEWIS (*Physikal. Z.* 5, (1904) 547).

In internationalen Einheiten betragen die Wellenlängen λ der Linien mit Intensitäten i von 5 und darüber im Bogenspektrum nach E. SYMONS (*Messungen nach J.-A. am Bogenspektrum von Platin, Dissert., Bonn* 1913; *Z. wiss. Phot.* 12, (1913) 283) [zahlreiche Linien geringerer Intensitäten im Original; R = Umkehrung]:

λ	5478.493	5475.772	5301.015	5227.630	5059.482	4552.411	
i	6	6	6	5	5	5	
λ	4520.899	4498.753	4442.553	4164.567	4118.704	3966.356	3922.965
i	5	6	7	5	6	6	6
λ	3638.791	3628.109	3485.265	3408.127	3301.859	3290.214	3255.900
i	5	5	6	7	8	5	5
λ	3204.039	3156.563	3139.388	3064.710	3036.445	3002.272	2997.965	2929.795
i	6	5	7	6 R	6	6	7 R	8 R
λ	2897.878	2893.862	2830.295	2803.235	2794.211	2733.960	2719.035
i	5	6	7	6	5 R	8 R	5 R

λ	2705.901	2702.403	2698.429	2659.453	2646.885	2628.030	2467.440
i	5 R	6 R	5	10 R	6 R	7 R	6 R

λ	2288.19
i	6

Mit Bezug auf die Rowland'schen Normalen zeigt das Bogenspektrum (im Gebiet von $\lambda = 4554$ bis $\lambda = 2998$) die folgenden Linien [mit Intensitäten von 5 und darüber; zahlreiche schwächere im Original] nach H. A. Rowland u. R. R. Tatnall (*Astrophys. J.* 2, (1895) 184 [nach Symons zitiert]):

λ	4554.828	4552.594	4445.713	4442.723	4391.996	4327.230
i'	12	12	5	20	10	10
λ	4192.589	4164.722	4118.838	3966.504	3948.539	3706.667
i'	5	6	10	12	5	7
λ	3700.059	3674.191	3672.142	3643.313	3638.944	3629.017
i'	5	9	10	8	8	5
λ	3628.272	3485.411	3483.561	3315.182	3301.996	3290.370
i'	10	7	6	5	12	6
λ	3256.038	3204.161	3200.830	3156.683	3139.505	3100.136
i'	5	18	6	6	7	5

λ	3064.824	3042.745	2998.079
i'	15 R	5 R	15 R

Im kurzwelligen ultravioletten Spektrum wurden folgende Linien mit Intensitäten von 3 und darüber [diese in ( ) hinter den Zahlen für λ [in μμ] gemessen: 191.13 (4), 191.21 (3) 192.88 (3, br.), 193.94 (3, br.), 203.67 (3), 209.76 (3), 210.18 (3), 210.38 (3), 211.57 (3), 213.08 (5), 213.51 (8), 217.70 (5), 219.05 (8), 220.24 (4), 220.53 (4) 223.55 (4). [Vergleich mit von Exner u. Haschek gef. Linien im Original.] A. Miethe u. B. Seegert (*Z. wiss. Phot.* 10, (1911) 248).

Im Bogenspektrum wurden die folgenden Linien (v = verbreitert) gef. von J. M. Eder u. E. Valenta (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] 119, (1910) 565):

λ	5469.70	5475.99	5478.70	5514.32	5526.08	5560.26	5684.91	5699.19	5700.67
i	1	1	4	3	3	2	1	2	1
λ	5762.89	5763.78	5840.35	5845.06	5861.08	5979.33	6024.51	6026.28	6077.09
i	2	3	6	4	3	1	1 v	4	1
λ	6141.86	6172.80	6216.24	6237.86	6263.87	6282.53	6288.75	6292.11	6318.70
i	1	2	2	1	1	3	3	1	4
λ	6326.86	6399.10	6490.78	6523.71	6648.57	6710.65	6760.36	6842.86	7114.02
	4	1	1	5	2	4	5	2	2

Bei Symons findet sich eine Gegenüberstellung seiner sämtlichen gemessenen Linien mit denen von Rowland u. Tatnall; Eder u. Valenta (*a. a. O.*; *Atlas typischer Spektren, Wien* 1911); F. Exner u. E. Haschek (*Spektren der Elemente bei normalem Druck, Leipzig* 1911); H. Kayser (*Abhandl. Berl. Akad.* 1897; *Astrophys. J.* 7, (1898) 93, 173); Kayser, Ch. Fabry u. J. J. Ames (*Astrophys. J.* 32, (1910) 215). — Auch auf die Arbeit über das Bogenspektrum des Pt von H. Buisson u. Ch. Fabry (*J. Phys.* 7, (1908) 169; *Astrophys. J.* 28, (1908) 169) sei hier noch hingewiesen.

Es wurden die folgenden Linien (λ) gemessen [in ( ) die jedesmaligen Intensitäten, wo nicht anders angegeben = 4]: rot 6522.0 (3); orange 5963.5; gelb 5845.0, 5837.0, 5806.0, 5478.0, 5475.5, 5389.5 (3), 5367.5 (2), 5301 5 (1), 5226.0 (2), 5198.0, 5059.5 (2); blau 4879.0, 4851.5, 4803.0; indigo 4551.8 (2) (breit), 4498.2 (2), 4442.0, 4389.4, 4327.0. R. Thalén (*Nova Acta Upsal.*, [3] 6, (1868) 30; *Ann. Chim. Phys.* [4] 18, (1869) 237 [vgl. a. *Upsala Årskr.* 1866]). Abbildung der vornehmsten Linien des Pt-Funkenspektrums (doch sollen bei stärkeren Ladungen wahrscheinlich noch andere Linien auftreten): A. J. Ångström (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.*, *16. Februar* 1853; *Pogg.* 94, (1855) 141, Tafel III).

Abbildung der Linien des Funkenspektrums und Vergleich mit den Linien des Pd und Goldes: G. CIAMICIAN (*Ber. Wien. Akad.* [II] **76**, (1877) 512). Abbildung des Dampfspektrums [Apparatur im Original]: C. AUER VON WELSBACH (*Monatsh.* **5**, (1884) 10). Photographie des Spektrums: HARTLEY (*J. Chem. Soc.* **41**, (1882) 84).

γ^3) *Verschiedenes.* — Einfluß des Mediums auf die Linien des Funkenspektrums: H. FINGER (*Verh. d. physik. Ges.* **11**, 369; *Z. wiss. Phot.* 7, 329; *C.-B.* **1909** II, 1718). Funkenspektrum von Pt in Luft, N, O, H, CO, Hg-Dampf, P-Dampf und CS_2 bei gewöhnlichem und bei sehr geringem Druck [ausführliche Tabelle im Original]: T. R. ROBINSON (*Phil. Trans.* **152**, (1863) 952). Spektrum zwischen Pt-Elektroden in H, O und Luft unter verschiedenen Verhältnissen: NUTTING (*Bull. Bur. Stand.* **1**, (1905) 408). — Einfluß eines magnetischen Feldes auf das Funkenspektrum: J. E. PURVIS (*Trans. Cambridge Phil. Soc.* **20**, Nr. 8, 193; *C.-B.* **1906** II, 1478). Das Spektrum von Platindämpfen gibt keine Umkehrungen. G. D. LIVEING u. J. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* **29**, (1879) 402). — Pt liefert als Elektrode in Elektrolyten (H_2SO_4 1 : 20 oder HNO_3 1 : 4 am vorteilhaftesten) bei relativ niedriger Gleichstromspannung [Apparatur siehe im Original] ein elektrodisches Leuchten mit violetter Farbe an der Elektrode und grünlichblauer Fluoreszenz des Elektrolyten. [Abbildung der Spektrallinien im Original.] Nach der Farbe des Leuchtens läßt sich Pt von den anderen Platinmetallen [Os wurde nicht untersucht] durch bloßes Eintauchen als Kathode in verd. HNO_3 bei 110 Volt unterscheiden. W. VON BOLTON (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 919). — Das Spektrum des Pt im Wehnelt-Unterbrecher (Pt-Draht in verd. HCl) zeigt gegen die Spektren des Bogens und des Funkens viele kleine, nicht scharfe Intensitätsunterschiede. [Ausführliche Angaben der einzelnen Wellenlängen mit ihren Intensitäten für die 3 verschiedenen Spektren im Original.] Alle Linien sind vollkommen scharf. Es besteht keine Andeutung eines Bandenspektrums. Man erhält in HCl, H_2SO_4, HNO_3, in den Lsgg. von Borsäure, NH_4NO_3 und NH_4Cl stets nur Pt-Linien; in LiCl-Lsg. starke Pt- und Li-Linien, in K_2CO_3- und KCl-Lsg. starke Pt- und K-Linien, in $CaCl_2$- bzw. $SrCl_2$-Lsg. schwache Pt-, starke Ca- bzw. Sr-Linien, in $BaCl_2$-Lsg. nur Ba-Linien, in $Al(NO_3)_3$-Lsg. etwa gleich starke Pt- und Al-Linien, in $Hg(NO_3)_2$-Lsg. schwache Pt-, starke Hg-Linien, in $ZnCl_2$- bzw. $ZnBr_2$-Lsg. sehr starke Pt-, starke Zn-Linien, in $MnSO_4$-Lsg. schwache Pt-, starke Mn-Linien. W. MORSE (*Astrophys. J.* **19**, (1904) 229). — Einfluß der Selbstinduktion auf den ultravioletten Teil des Funkenspektrums: E. NÉCULCÉA (*Compt. rend.* **134**, (1902) 1573). Das Spektrum wird durch wachsende Selbstinduktion zunächst wenig beeinflußt, dann (für einen etwas größeren Wert der Selbstinduktion) beträchlich abgeschwächt. BERNDT bei P. JOYE (*Einfluss des Intensitätsmaximums des Stroms auf das Spektrum der oszillierenden Entladung, Freiburg (Schweiz)* **1909**; *Mém. soc. Fribourg Sci. natur.*; *Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 189). Unter dem Einfluß des Intensitätsmaximums des Stroms auf die oszillierende Entladung wird diese Abschwächung in O nicht beobachtet, dagegen sehr deutlich in H, sodaß, vom dritten Spektrum ab, fast alle Linien des Metalls verschwinden. Der Entladungsfunken ist unter gleichen Umständen etwas weniger leuchtend als bei Cd, Zn, Sn, Pb, Cu, Ag und Ni. Seine Helligkeit nimmt in H mit steigender Selbstinduktion stark ab. Unter den Linien finden sich sehr schwache und stärkere, unter dem Einfluß der Selbstinduktion refraktäre Bogen- und Funkenspektrumlinien. Die refraktären sind die zahlreichsten. Die Intensität der Linien ist in H beträchtlich vermindert: Sie verschwinden sehr schnell unter dem Einfluß der Selbstinduktion. In O haben dagegen die meisten Linien im letzten Spektrum noch eine merkliche Intensität. Die 6 Linienpaare, unter denen (nach KAYSER) dieselbe Frequenz-Differenz stattfindet, sind mit den beobachteten Merkmalen: 1) 3323 und 3240.32, zwei schwache Linien. die erstere etwas stärker; 2) 3139.50 und 3064.82, ziemlich intensive Linien, von denen die erste etwas schwächere schnell verschwindet, in H überhaupt nicht auftritt; 3) 2998.08 und 2929,90, ziemlich intensive Linien, besonders die erste, verschwinden in H gleichzeitig; 4) 2766.74 und 2677.23, die erste wurde nicht beobachtet, die zweite behält in O eine konstante Intensität; 5) 2705.98 und 2650.93, Linien gleicher Intensität, die erste ist etwas mehr refraktär; 6) 2628.12 und 2467.50, ziemlich intensive Linien, von denen die erste, intensivere, in O besser widersteht, die zweite in H mehr refraktär ist. Die 6 Linienpaare verhalten sich also ungefähr in gleicher Weise. (Gemessen wurden im ganzen 310 Linien, von denen 206 dem Pt angehörten, während unter den Verunreinigungen

gef. wurden Cu, Ni, Fe, Pd, Rh, Ru, Ir, Hg, die alle sehr schwache Linien gaben, die in O besser als in H sichtbar sind.) JOYE.

c) *Verschiedenes.* — Densitätszahl für Pt : 29. J. A. GROSHANS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 4, 236; *Phil. Mag.* [5] 20, (1885) 19). Ueber das Mol.-Gew. einiger Platindoppelsalze s. O. PETTERSSON (*Nova Acta Upsal.* [3] 9, (1873); *Ber.* 7, (1874) 478).

B. *Chemisches Verhalten.* a) *Allgemeines.* — Sämtliche Pt-Verbb. können aus folgenden Typen entwickelt werden: 1. $PtCl_2$ und $PtCl_4$, bzw. $Pt(OH)_2$ und $(OH)_2Pt(OH)_2$; 2. $HPtCl_3$ und $HPtCl_5$, bzw. $HPt(OH)_3$ und $H(OH)_2Pt(OH)_3$; 3. H_2PtCl_4 und H_2PtCl_6, bzw. $H_2Pt(OH)_4$ und $H_2(OH)_2Pt(OH)_4$. P. KLASON (*Ber.* 28, (1895) 1481). Die Verbb. der Stufe des dreiwertigen Pt sind durch den Wechsel ihrer Beziehungen zueinander ausgezeichnet je nach ihrem oxydischen, oxydhydratischen, chloridischen oder komplexchloridischen Charaker. Während wasserfreies Pt_2O_3 unbeständig ist, indem es freiwillig zerfällt, ist sein Hydrat an sich durchaus beständig und bleibt auch beim Durchleiten von O durch eine sd. Suspension im O-Gehalt unverändert. Die Dissoziations-Temp.-Kurve des $PtCl_3$ liegt etwas tiefer als diejenige des $PtCl_4$, aber viel höher als die des $PtCl_2$. Beim Lösen in W., also bei der Hydratisierung des $PtCl_3$ (vermutlich zu der Säure H_2PtCl_3O) bleibt die Beständigkeit im wesentlichen unverändert. Durch Komplex-B. mit HCl oder Alkalichlorid tritt eine Umkehrung der Beziehungen ein, indem der Komplex $PtCl_5''$ durch spontanen leichten Zerfall in die Seitenstufen $PtCl_4''$ und $PtCl_6''$ charakterisiert ist. L. WÖHLER u. F. MARTIN (*Ber.* 42, (1909) 4105); F. MARTIN (*Dissert., Karlsruhe* 1909). — Allgemeine Beziehungen der niederen Cyanide der Platinmetalle zu einander: C. A. MARTIUS (*Ueb. die Cyanverbb. d. Platinmetalle, Dissert., Göttingen* 1860; *Ann.* 117, (1861) 379). Ueber die Formeln der Doppelcyanide s. A. LAURENT (*Compt. rend.* 26, (1848) 295). — Die Platinsalze röten Lackmus und schmecken zusammenziehend. [Aeltere Angabe.] — Platinrhodanide entzünden sich leicht und verbreiten dabei einen eigentümlichen Geruch. G. B. BUCKTON (*Chem. Soc. Quart J.* 7, (1854) 22; *J. prakt. Chem.* 64, (1855) 75). — Die Platinmetalle haben die auf Kontakt- oder Oberflächen-Wrkg. oder wirklicher chemischer Affinität beruhende Eigenschaft, aus einer noch andere (unedle) metallische Beimengungen (namentlich Cu, Pb) enthaltenden Lsg. durch reduzierende Mittel nicht rein, sondern mit jenen Beimengungen zusammen ausgeschieden zu werden. [Nähere Angaben im Original.] TH. WILM (*Ber.* 14, (1881) 636; *Zur Chemie der Platinmetalle, Magister-Abhandlung, Dorpat* (*St. Petersburg*) 1882, 41). — Die Leitfähigkeitsunterss. in der Platingruppe weisen auf das Auftreten von Mischkristallen hin. W. GUERTLER (*J. Inst. Met.* 1911, 135; *J. Soc. Chem. Ind.* 30, (1911) 1166).

b) *Katalytische Wirkungen.* — Ein Gemenge von CO und H wird durch Pt-Verbb. oxydiert. Es ist, wenn mit Affinitätskoeffizient (c) ausgedrückt wird, wieviel stärker der dem Gemenge (von CO und H_2) dargebotene freie oder gebundene O oxydierend auf CO wirkt, als auf H (x = ursprüngliches Verhältnis des H zu 100 CO, z = Zeit in Minuten):

x	68.6		153.4		76.0	111.5	
Verb.	PtO	PtO	PtO	PtO_2	$PtO(OH)_2$	$PtO(OH)_2$	
z	15	50	1	240	120	960	720
c	0.819	0.686	0.614	1.534	1.140	1.190	0.970

E. v. MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] 14, (1876) 139). [Ueber die Wirksamkeit von Oxyden des Pt bei seinen katalytischen Wrkgg. s. bei denen des Metalls.] — H_2PtCl_6 wirkt im Vergleich zu kolloidem Pt nicht merklich katalytisch auf die Zers. des H_2O_2. G. BREDIG u. R. MÜLLER VON BERNECK (*Z. physik. Chem.* 31, (1899) 342). — Bei Ggw. von $PtCl_4$ wird eine salzsaure Lsg. von Hydroxylamin durch Einw. von H in NH_4Cl übergeführt; bei gewöhnlicher

Temp. nur langsam und unvollständig, auf dem Wasserbade in kurzer Zeit quantitativ. Dabei wird das $PtCl_4$ zu Metall reduziert. V. MEYER u. J. LOCHER (*Ber.* 8, (1875) 219). — Die Rk. $2SO_3HCl = H_2SO_4 + SO_2Cl_2$ ist durch katalytische Einw. von $PtCl_4$ (und anderen Substanzen) bei 70° (statt 200° bis 210°) in $1^1/_2$ bis 3 Stunden (statt etwa 1 Tag) fast quantitativ durchführbar. O. RUFF (*Ber.* **34**, 3509; *C.-B.* **1901** II, 1292); A. WOHL u. O. RUFF (*D. R.-P.* 129862 (1901); *C.-B.* **1902** I, 837). — H_2PtCl_6 hat eine mit seiner Menge steigende katalytische Wrkg. auf die Rk. zwischen HCl und $KMnO_4$. Dabei wird H_2PtCl_6 angegriffen. [Zahlen und Theoretisches im Original.] J. WAGNER (*Maasanalyt. Studien, Habilitationsschrift, Leipzig* 1898; *Z. physik. Chem.* 28, (1899) 43, 61, 77). Die Wrkg. ist nur scheinbar eine katalytische. [Näheres und Zahlenangaben im Original.] J. BROWN (*Z. anorg. Chem.* 47, (1905) 320). — H_2PtCl_6 begünstigt die elektrolytische Oxydation des Chroms. FR. SCHMIEDT (*Beiträge zur elektrolyt. Oxydat. des Cr, Dissert., Berlin* [Technische Hochschule] **1909**). [Zahlen im Original.] — Die Ggw. von $PtCl_4$ verhindert die Ausfällung des Natriumuranylacetats. A. STRENG (*24. Ber. Oberhess. Ges. Natur- u. Heilk., Gießen*, 56; *Z. wiss. Mikr.* **3**, 129; *C.-B.* **1886**, 488). — Ggw. von $PtCl_4$ bei der Ausscheidung von Vanadinsäure: BRAUNER (*Monatsh.* **3**, 58; *J. B.* **1882**, 2599). — Einfluß von $PtCl_4$ auf die Geschwindigkeit des Lösens von Zn in verd. HCl: J. BALL (*Chem. N.* 74, (1896) 303; *C.-B.* **1897** I, 158). $PtCl_4$ ist unzulässig zur Aktivierung des Zn bei der Best. des As nach Marsh, CHAPMAN u. LAW (*Analyst* **31**, 3; *C.-B.* **1906** I, 784) [Weiteres bei F. PETERS (*Handb. anal. Chem., Heidelberg*, II)]; beschleunigt das Lösen von Fe in verd. H_2SO_4, das von Sn in HCl etwa um das 16-fache und macht Pb in HCl l., ebenso Cu und bei höheren Tempp. auch Antimon. MILLON (*Compt. rend.* **21**, (1845) 37; *Pogg.* **66**, (1845) 449). — Einige Tropfen $PtCl_4$-Lsg. befördern die Einw. von NH_3 auf Cu [s. ds. Hdb. V, 1, 662]. KNOP (*C.-B.* **1859**, 463). [Ueber den Vorteil der Ggw. von $PtCl_4$ bei der Reduktion von Cu aus Sulfat- und Nitrat-Lsg. durch Ae. s. ds. Hdb. V, 1, 623.] — Katalytische Wrkg. von $PtCl_4$ bei der Darst. von Wasserstoffamalgam: LOEW (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, 307; *C.-B.* **1870**, 376). — Das Lösen von PtO in HCl wird durch $PtCl_4''$-Ionen, das von PtO_2 in HCl durch $PtCl_6''$-Ionen katalytisch beschleunigt. [Näheres bei wasserfreiem PtO und bei PtO_2,H_2O bzw. H_2PtO_3.] L. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 440). — Bei längerer Einw. von $PtCl_4$ auf A. entsteht Oxalsäure. J. SCHLOSSBERGER (*Ann.* **110**, (1859) 247). — Eine Pt-Lsg. beschleunigt die spontane Oxydation von Cystein zu Cystin. A. P. MATHEWS u. S. WALKER (*J. Biol. Chem.* **6**, 299; *C.-B.* **1909** II, 1544). — Einfluß von $PtCl_4$ bzw. H_2PtCl_6 auf den Färbungsvorgang: L. PELET u. L. GRAND (*Z. Chem. Ind. Koll.* 2, 83; *C.-B.* **1907** II, 1365).

c) *Verhalten von Lösungen gegen Reagentien.* α) *Hydroxyde, Karbonate, Peroxyde.* — KOH wirkt auf Lsgg. der $Pt^{\cdot\cdot}$-Salze nicht ein; gibt mit $PtCl_4$ eine Fällung von K_2PtCl_6, die sich in sogleich zugesetztem großen Ueberschuß des KOH beim Erwärmen auflöst; mit Lsgg. von anderen Salzen des $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ gelbbraune im Ueberschuß des Fällungsmittels unl. Ndd. H. ROSE-FINKENER (*Handb. anal. Chem., 6. Aufl., Leipzig* **1867**, I, 390). H_2PtCl_6 wird in verd. wss. Lsg. durch NaOH nicht zersetzt. J. THOMSEN (*Pogg.* **139**, (1870) 215). In cyankalischen Pt-Lsgg. gibt NaOH keine Reaktion. F. REITZENSTEIN (*Ann.* **282**, (1894) 267; *C.-B.* **1895** I, 87). Ag_2O zers. $PtCl_4$-Lsg. völlig. Das Filtrat enthält weder Pt noch Ag_2O. D. VITALI (*L'Orosi* **13**. 335; *C.-B.* **1891** I, 14; *J. B.* **1891**, 608). In Lsgg. von Salzen des $Pt^{\cdot\cdot}$ geben K_2CO_3 oder Na_2CO_3 einen bräunlichen, ROSE, schwarzen, LANG, Nd., der sich langsam absetzt, während die Fl. braunrot bleibt; $(NH_4)_2CO_3$ wirkt nicht. Die durch K_2CO_3 oder $KHCO_3$ in Lsgg. von $PtCl_4$ erzeugten Ndd. sind im Ueberschuß der Fällungsmittel unl. Na_2CO_3 fällt $PtCl_4$ bei gewöhnlicher Temp. nicht, beim längeren Kochen braungelbes

Natriumplatinat. ROSE. H_2PtCl_6 wird im Dunkeln weder durch überschüssiges Na_2CO_3 noch durch CaO gefällt, setzt aber im Licht (zum Teil chlorhaltige) Verbb. des PtO_2 mit NaOH oder CaO ab. [Aeltere Angaben.] Ueberschüssiges Kalkwasser bildet mit $PtCl_4$ keinen, später, besonders im Sonnenlicht, einen gelblich-weißen Nd., ohne quantitativ zu fällen. $BaCO_3$ fällt $PtCl_4$-Lsg. auch nicht beim Kochen. Die Lsgg. von $Pt(SO_4)_2$ und $Pt(NO_3)_4$ verhalten sich in der Kälte ähnlich, scheiden aber beim Kochen das Pt quantitativ als PtO_2 ab. ROSE. Während $PtCl_4$ durch BaO_2 zu Pt reduziert wird, wird H_2PtCl_6 in $BaPtCl_6$ übergeführt. W. KWASNICK (*Arch. Pharm.* 229, 573; *J. B.* 1891, 485).

β) *Ammoniak, Hydrazin, Hydroxylamin.* — Aus der Lsg. von $PtCl_2$ in HCl fällt stark überschüssiges NH_3 einen grünen kristallinischen Nd. von Platochlorid-Ammoniak, wobei die über dem Nd. stehende Fl. wasserhell ist. In $PtCl_4$-Lsgg. fällt ein gelber im Ueberschuß des NH_3 beim Erhitzen l. Nd. von $(NH_4)_2PtCl_6$. Beim Uebersättigen der in überschüssigem NH_3 erhaltenen Lsg. mit HCl entsteht ein weißer Nd. Bei sofortiger Zugabe eines großen Ueberschusses von NH_3 zur Lsg. von $PtCl_4$ bildet sich kein Nd.; beim Erhitzen wird die Lsg. farblos. In den sonstigen $Pt^{····}$-Lsgg. fällt NH_3 einen gelbbraunen in überschüssigem NH_3 unl. Niederschlag. ROSE. [Ausführliches bei Platiaken.] Der N in Chloroplatinaten kann nach der Kjeldahl'schen Methode nicht bestimmt werden. Die fehlerhaften Ergebnisse liegen wohl daran, daß das von $(NH_4)_2PtCl_6$ leicht abgegebene Cl das NH_3 nach der Gleichung: $6Cl + (NH_4)_2PtCl_6 = PtCl_4 + 8HCl + N_2$ zerstört. M. DELÉPINE (*Compt. rend.* 120, (1895) 152; *Bull. soc. chim.* [3] 13, (1895) 222); G. u. W. VAN DAM (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 14, (1895) 217; *Z. anal. Chem.* 35, (1896) 594). — Hydrazinhydrat setzt sich mit $PtCl_4$ um nach: $2PtCl_4 + (NH_2)_2H_2O = 2PtCl_2 + 4HCl + 2N + H_2O$. TH. CURTIUS u. H. SCHULZ (*J. prakt. Chem.* [2] 42, (1890) 521; *C.-B.* 1891 I, 142). Hydrazin gibt in NaOH- und schwach essigsaurer Lsg. einen vollständigen, in ammoniakalischer Lsg. einen unvollständigen, in mineralsaurer Lsg. zuerst keinen, und erst nach langem Erwärmen einen geringen Nd. Hydroxylamin liefert in ammoniakalischer Lsg. einen unvollständigen, in den anderen Lsgg. keinen. H_2O_2 gibt in keiner der angegebenen Lsgg. eine Fällung. E. KNOEVENAGEL u. E. EBLER (*Ber.* 35, (1902) 3067). — Sehr verd. $PtCl_4$-Lsgg. werden durch 20%ige mit dem gleichen Vol. konz. NH_3 versetzte Lsgg. von Hydroxylaminchlorhydrat auch nicht nach langem Kochen reduziert. Nur selten wurde ein sehr geringes Rauchen der Fl. beobachtet. Stärker konz. $PtCl_4$-Lsgg. geben beim Erwärmen (in der Kälte bleibt auch hier eine Rk. aus) unter Entfärbung einen weißen in W. völlig unl. Nd. von $Pt(OH)_2,4NH_2OH$ [siehe dieses]. Bei Ggw. von überschüssigem $PtCl_4$ bildet sich ein dunkelgrüner in W. unl., in verd. HNO_3 l. Nd. von $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$. Im allgemeinen wird also beim Behandeln von $PtCl_4$-Lsgg. mit Hydroxylamin ein Gemenge der oben erwähnten Verbb. entstehen. Eine Anwendung der Rk. zu analytischen Zwecken ist bei gleichzeitiger Ggw. von Au und Hg, die durch ihre Reduktion störend wirken, unmöglich. N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* 33, (1903) II, 452). Cyankalische Pt-Lsg. reagiert mit Hydroxylamin nicht. REITZENSTEIN.

γ) *Nitride, Nitrite und Nitrate.* — Mg_3N_2 reduziert $PtCl_4$ zu schwarzem metallischem Platin. A. SMITS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 15, (1896) 135; *Ber.* 29, (1896) 770). — KNO_2 gibt mit $PtCl_4$-Lsg. K_2PtCl_6. Auch beim Kochen findet keine weitere Veränderung statt. ROSE. Mit $Pt^{····}$-Salz-Lsgg. gibt $AgNO_3$ einen hellgelben, CLAUS (*Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat* 1854, 36), gelben bis gelbbraunen, COMMAILLE (*Compt. rend.* 63, (1866) 553), Nd., der das gesamte Pt, CLAUS, als Ag_2PtCl_4 enthält. $Pt(NO_3)_4$ wird dabei nicht gebildet. COMMAILLE. [Näheres bei H_2PtCl_6.] $HgNO_3$ fällt die Lsgg. des $Pt^{··}$ schwarz, ROSE; gibt mit Salzen des $Pt^{····}$ einen ziegelroten Nd. CLAUS.

Der mit $PtCl_4$ gebildete Nd. ist bei Ggw. von Ru ziegelrot, sonst bei gewöhnlicher Temp. stark rotgelb, Rose; wird bald kastanienbraun. Commaille.

δ) *Verbindungen des Schwefels.* — *Sulfide*: Aus der Lsg. von $PtCl_2$ in HCl fällen H_2S und $(NH_4)_2S$ unter brauner Färbung nach einiger Zeit braunschwarzes PtS, das sich in einem großen Ueberschuß von $(NH_4)_2S$ mit braunroter Farbe löst. Rose. Die Lsg. von $PtCl_4$ wird durch H_2S-W. nach einiger Zeit braunrot, dann dunkelbraun gefärbt und scheidet schließlich (beim Erhitzen sofort) braunschwarzes PtS_2 ab, während aber noch unzers. $PtCl_4$ in der Fl. bleibt. Derselbe Nd. entsteht durch $(NH_4)_2S$ und löst sich in einem großen Ueberschuß davon, jedoch schwierig, mit dunkelbraunroter Farbe. Claus (*a. a. O.*, 37). Der Nd. löst sich in selbst schwacher HNO_3 beim Erwärmen, nicht in HCl. Barfoed (*Läreb. i anal. Chem., Kopenhagen* **1863**, 392). Der Nd. ist l. in HCl. Fischer (*Schw.* **53**, (1828) 108). 1 T. $PtCl_4$, in 100 T. W. gelöst und mit 25 T. HCl versetzt, wird durch H_2S nicht mehr gefällt. H. Reinsch (*J. prakt. Chem.* **13**, (1838) 132). Aus mäßig konz. Lsgg. von Chloroplatinaten fällt H_2S bei 90° quantitativ PtS_2, bei 15° bis 18° einen nicht quantitativen Nd. verschiedener Zus., je nach der Zers. eines wahrscheinlich auftretenden Hydrosulfids, unter gleichzeitiger B. von kolloidem PtS_2, das ausschließlich in sehr verd. Lsgg. (5‰) gebildet wird. U. Antony u. A. Lucchesi (*Gazz. chim. ital.* **26**, (1896) I, 217). — $PtCl_4$ gibt mit Schwefelleber gelbe sehr bald mißfarbig werdende Schwefelverbindungen, die sich beim Kochen in überschüssiger Schwefelleber lösen. Aus der rotbraunen Lsg. scheiden Säuren wieder gelbe Ndd. ab, denen aber S beigemengt ist. H. Schiff (*Ann.* **115**, (1860) 73). Einw. gewisser natürlicher Metallsulfide auf Pt-Salze: L. Crosnier (*Compt. rend.* 23, (1846) 217). — *Sulfite*: SO_2 entfärbt $PtCl_4$. Erhitzt man die entfärbte Lsg. im Rohr auf 200°, so scheidet sich nach kurzer Zeit quantitativ schwarzes voluminöses PtS_2 ab. G. Geitner (*Ann.* **129**, (1864) 358; *J. prakt. Chem.* **93**, (1864) 99). Die Lsg. von H_2PtCl_6 färbt sich durch Einleiten von SO_2 dunkelbraun und gibt dann mit NH_3 grünes $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$. Beim längeren Einleiten, Kochen oder Stehen wird sie entfärbt, ist dann nicht mehr durch NH_4-Salze fällbar und enthält $Pt(SO_3)_2$. Wie SO_2 wirken auch $(NH_4)_2SO_3$ und K_2SO_3. Liebig (*Ann.* **23**, (1837) 23; *Pogg.* **17**, (1829) 108). $PtCl_4$ wird durch K_2SO_3 oder $(NH_4)_2SO_3$, wenn die Lsg. vorher zum Kochen erhitzt wurde, sehr schnell entfärbt. Bei überschüssigem Sulfit (sonst bleibt die Fl. hell) bildet sich ein weißer körniger sich beim Erkalten vermehrender Nd., der sich in viel W., besonders in der Wärme, löst und wahrscheinlich ein Alkalidoppelchlorid darstellt. Mit k. Lsgg. von $PtCl_4$ erhält man unmittelbar einen gelben körnigen Nd. von Alkaliplatochlorid, der sich beim Erhitzen in einer Sulfite enthaltenden Fl. entfärbt und eine Lsg. gibt, die bei hinreichender Konz. beim Erkalten das weiße körnige oben erwähnte Prod. fallen läßt. P. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* [3] **7**, (1843) 74; *J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 75; *Ann.* **46**, (1843) 182). — *Sulfat*: Die Ggw. von Pt-Salzen übt keinen störenden Einfluß auf die Fällung von H_2SO_4 aus. Beim Vermischen konz. Lsgg. von $Pt(SO_4)_2$ und $BaCl_2$ geht noch nicht 1% des Pt in den Nd. Bei der zur Best. üblichen Verd. ist der Nd. vollständig platinfrei. R. Silberberger (*Monatsh.* **25**, 220; *C.-B.* **1904** I, 1293). — Die Lsg. von H_2PtCl_6 wird bei Zugabe von *Natriumhydrosulfit* augenblicklich dunkelrot unter B. von H_2PtCl_4. Der Farbenumschlag ist auch in verd. Lsg. sehr auffällig und kann zum Nachweis des Pt dienen. Die Farbe (schwach gelb) einer in 1 l 0.1 g Pt enthaltenden Lsg., wird bei Zugabe einiger Tropfen $Na_2S_2O_4$-Lsg. sofort intensiver; beim Erwärmen fällt S aus, geht aber wieder in Lsg., während die Fl. rotgelb wird (in mehrere cm dicker Schicht rot). Eine völlig farblose Lsg. (0.01 g Pt in 1 l) bleibt farblos auf Zusatz des Reagens, wird aber beim Erwärmen nach Wieder-Auflösung des S schwach gelblich, in 10 cm dicker Schicht rotgelb. O. Brunck (*Ann.* **336**, (1904) 295). — Platinsalze werden

von *Natriumthiosulfat* in saurer Lsg. quantitativ als Sulfid gefällt. H. Vohl (*J. prakt. Chem.* 67, (1856) 178; *Ann.* 96, (1855) 241). Aus der Lsg. von $(NH_4)_2PtCl_4$ in $Na_2S_2O_3$ erhält man durch Fällung mit A. die Verb. $3Na_2S_2O_3,PtS_2O_3,H_2O$ [s. diese]. Schottländer (*Ann.* 140, (1866) 200). Gibt man zu einer Lsg. von H_2PtCl_6 wenig überschüssiges $Na_2S_2O_3$, bis die Fl. tief braunrot geworden ist, verd. sehr stark, versetzt mit HCl und erwärmt längere Zeit, so erhält man PtS [s. dieses]. Knop (*Pharm. C.-B.* 1859, 17). Bei gewöhnlicher Temp. und ohne Zusatz von Säure erhält man $6Na_2S_2O_3,PtS_2O_3,19H_2O$ [s. dieses]. P. Jochum (*Ueber d. Einw. des unterschwefligsauren Natrons auf Metallsalze, Dissert., Berlin* 1885, 35). Eine mit NH_3 versetzte Lsg. von $Na_2S_2O_3$ scheidet anfangs $(NH_4)_2PtCl_6$ ab. Dann entsteht beim Erhitzen eine gelbe, bei weiterem Kochen farblos, zuletzt weinrot werdende Lösung. Carey Lea (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] 38, 248; *J. B.* 1864, 291). — Freie *Trithionsäure* fällt die Lsgg. von $Pt^{····}$ schwarz. Langlois. — *Tetrathionsäure* färbt die $PtCl_4$-Lsg. weinrot. Carey Lea. — H_2PtCl_6 reagiert mit *Sulfaminsäure* nicht. F. Raschig (*Ann.* 241, (1887) 178). — Pt fällt auf Zusatz von etwas Thiosulfat enthaltendem *Ammoniumthiocarbonat* (dargestellt durch mehrtägiges Behandeln einer Mischung von CS_2 und S mit NH_3) in ammoniakalischer mit NH_4Cl versetzter Lsg. aus; l. im Ueberschuß des Fällungsmittels. J. A. Palmer (*J. anal. Chem.* 1, 361; *Chem. Ztg.* 11, (1887) *Rep.* 313; *C.-B.* 1888, 196).

ε) *Salze der Halogenwasserstoffsäuren.* — $PtCl_4$ gibt mit AgFl einen gelben PtO_2 enthaltenden Nd. nach $PtCl_4 + 4AgFl + 2H_2O = PtO_2 + 4AgCl + 4HFl$. Dieselbe Rk. erfolgt bei Anwendung von $AgNO_3$, indem dann HNO_3 frei wird. F. W. Clarke (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 13, (1877) 292). — NH_4Cl oder KCl fällen aus der Lsg. von $PtCl_4$ (aus andern Platini-Lsgg. erst nach längerer Zeit geringe) gelbe kristallinische Ndd. von $(NH_4)_2PtCl_6$ oder K_2PtCl_6; wl. in W. und Säuren, unl. in A. Wird die Mutterlauge der Ndd. beim Erwärmen mit HNO_3 dunkler, oder sind sogar die Ndd. selbst dunkler, so deutet dies auf einen Gehalt der Lsg. an Ir. Jedoch sind größere Kristalle auch des reinen $(NH_4)_2PtCl_6$ rötlich. Rose. — KJ färbt $Pt^{··}$-Lsg. tief rotbraun und gibt nach einiger Zeit unter Entfärbung der Fl. einen schwarzen metallglänzenden Nd. von PtJ_2, Rose; färbt $Pt^{····}$-Lsgg. sogleich dunkelpurpurrot und fällt dann schwarzes PtJ_4, besonders schnell beim Erhitzen. Claus (*a. a. O.*, 36). Einige Tropfen $PtCl_4$-Lsg. geben in einer wenig J enthaltenden Lsg. eine schöne rote Färbung infolge B. von PtJ_4. Bei viel J scheidet sich ein bräunlicher Nd. ab. W. H. Seamon (*J. anal. Chem.* 3, 270; *C.-B.* 1889 II, 809). Die auf Zusatz von K_2PtCl_6 zu einer konz. k. Lsg. von KJ eintretende dunkelrotbraune Farbe wird durch $Na_2S_2O_3$ in eine rein citronengelbe umgewandelt. Die Rkk. sind: $PtCl_4 + 4KJ = PtJ_2 + J_2 + 4KCl$ und $J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$. Zur volumetrischen Best. verwendbar. H. Peterson (*Z. anorg. Chem.* 19, (1898) 59; *C.-B.* 1899 I, 380).

ζ) *Phosphor und seine Verbindungen.* — P zers. Pt-Salze bei gewöhnlicher Temp. nicht, R. C. Böttger (*Polyt. Notizbl.* 33, 30; *C.-B.* 1878, 208); gibt in der Lsg. in Ae. oder Bzl. mit $PtCl_4$ kristallsplitterähnliche Ndd. A. C. Christomanos (*Z. anorg. Chem.* 45, (1905) 132). — PH_3 fällt $Pt^{····}$-Lsgg. nicht (Unterschied von Pd), Böttger; erzeugt in $PtCl_4$ einen citronengelben Nd., der in der Fl. schnell dunkelgelb, gelbbraun und schließlich schwarzbraun wird. [Weiteres unter Pt und P.] P. Kulisch (*Dissert., Berlin* 1885; *Ann.* 231, (1885) 355). — H_3PO_2 scheidet Pt nicht ab, L. Vanino (*Ber.* 30, (1897) 2002); ist gegen Platinsalze völlig reaktionsunfähig. A. Gutbier (*Z. anorg. Chem.* 32, (1902) 352); Gutbier u. Hofmeier (*J.

prakt. Chem. [2] **71**, (1905) 360; *Z. Chem. Ind. Koll.* **5**, (1909) 50). Bei Einw. von 1 Mol. KH_2PO_2 auf 2 Mol. K_2PtCl_6 in der Wärme erfolgt Reduktion des letzteren zu K_2PtCl_4. Bei 100° tritt leicht Zers. ein. Auch bei überschüssigem KH_2PO_2 und bei Fortsetzung des Erhitzens färbt sich die Fl. in wenigen Minuten dunkelbraun und krist. nicht mehr. CAREY LEA (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **48**, (1894) 397; *C.-B.* **1895** I, 147). Durch Hypophosphit wird $PtCl_4$ nur zu $PtCl_2$ reduziert, ATTERBERG (*Chem. Ztg.* **22**, (1898) 538), ohne daß dabei in der Wärme oder in der Kälte oder bei Zusatz von Säuren B. von Metall erfolgt. A. SIEVERTS mit M. MAJOR (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 56). Sehr verd. Lsgg. von K_2PtCl_4 geben bei großem Ueberschuß an Hypophosphit (120 $NaH_2PO_2 : 1K_2PtCl_4$) beim Erwärmen hellgelbbraune kolloide Lsgg. [Näheres s. bei kolloidem Pt, S. 64.] A. SIEVERTS mit E. PETERS (*Z. Chem. Ind. Koll.* **12**, (1913) 268). — Na_3PO_4 fällt eine Lsg. von $PtCl_4$ selbst beim Sieden nicht, CLAUS; fällt weder Lsgg. von $Pt^{\cdot\cdot}$ noch von $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$. ROSE.

η) *Kohlenstoffoxyde.* — CO gibt mit $PtCl_4$-Lsg. in der Kälte und bei 100° CO_2, wobei kein Metall entsteht, sondern unter Dunkelfärbung eine niedere Chlorverbindung. Bei längerer Berührung aber (Tage und Wochen) fällt das Metall mitunter vollständig aus. F. C. PHILLIPS (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 243). Ein trockenes Gemenge von CO und CO_2 zers. $PtCl_4$-Lsg. langsam und gibt in 2 oder 3 Tagen etwas gelben Nd. G. GORE (*Birmingham Phil. Soc., 13. Dez.* **1883**; *Chem. N.* **38**, (1883) 295).

ϑ) *Verschiedene anorganische Stoffe.* — Borax fällt $PtCl_4$ selbst beim Kochen nicht. CLAUS. — Einw. von Licht bei der Best. von $PtCl_4$ durch Fällung mit Kalkwasser: J. F. W. HERSCHEL (*Phil. Mag.* [3] **1**, 58; *Pogg.* **26**, 176; *Ann.* **3**, 337; *Schw.* **65**, 262; *Pharm. C.-B.* **1832**, 620; *Berz. J. B.* **13**, (1834) 141). — K_2CrO_4 gibt mit $PtCl_4$ keine Abscheidung. M. FRENKEL (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 238). — Verd. wss. Lsgg. von $U(SO_4)_2$ und $MnSO_4$ wirken im Dunkeln und im diffusen Sonnenlicht nicht auf $PtCl_6''$-Lsgg. ein. Im Sonnenlicht bildet sich mit $MnSO_4$ etwas $PtCl_2$, oxydiert sich $U(SO_4)_2$ zu $U(SO_4)_3$, das sich teilweise zu schnell zerfallendem basischen Sulfat zers. Ein Gemenge von $MnCl_2$ und $PtCl_4$ läßt auch bei 6 Monate langem Stehen keinen Nd. fallen. W. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1902**, 730; *C.-B.* **1903** I, 435). $PtCl_4$ gibt als Indikator bei der titrimetrischen Best. von Mn und Zn mittels $K_4Fe(CN)_6$ in der Wärme eine glänzend smaragdgrüne Farbe als Endreaktion. E. H. MILLER (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 1100; *C.-B.* **1897** I, 284). — Bei Zusatz von $K_2O,2As_2O_3$ zu $PtCl_4$-Lsg. wird PtO_2,As_2O_3 [s. dieses] gefällt. C. REICHARD (*Ber.* **27**, (1894) 1027). Na_3AsO_4 gibt mit $Pt(NO_3)_4$-Lsg. einen lichtbraunen in HNO_3 l. Niederschlag. T. THOMSON (*Ann. Phil.* **15**, (1820) 84; *Schw.* **29**, (1820) 435). $PtCl_4$-Lsg. wird beim Durchleiten von AsH_3 und SbH_3 schnell schwarz, wobei As und Sb aus den Gasen vollkommen absorbiert werden. Die Ndd. bestehen aus As bzw. Sb und Platin. SIMON bei R. BARTELS (*Ueb. die Einw. des Antimonwasserstoffs auf Metallsalz-Lsgg., Dissert., Berlin* **1889**, 10). Der mit SbH_3 erhaltene schwarze Nd. ist größtenteils pulvrig, zeigt aber (auch beim Auswaschen nicht verschwindende) silberglänzende Schuppen. Nach längerem Durchleiten des SbH_3 enthält die Lsg. je nach der vorhandenen freien Säure mehr oder weniger H_3SbO_3. Der Nd. gibt, wenn die Lsg. nicht zu sauer war, an HCl ebenfalls Sb_2O_3 ab, schon in der Kälte. Er scheint sich an trockener oder feuchter Luft nicht zu oxydieren. Kocht man ihn mit einem chlorfreien Gemisch von Weinsäure und HNO_3, so löst sich außer dem Sb auch etwas, jedoch verhältnismäßig wenig, Pt. Ebenfalls geringe Lsg. von Pt tritt ein, wenn man eine Mischung von saurer Pt- und Sb-Lsg. mit Zn fällt, den Nd. gut auswäscht und ihn dann mit chlorfreier Weinsäure und HNO_3 erhitzt. Der Nd. besteht wohl wesentlich aus Pt und Sb_2O_3 (gef. aus sehr

saurem $PtCl_4$ 97.80% Pt, 1.92 Sb, aus nicht saurem $PtCl_4$ 93.11 Pt, 5.32 Sb). Er muß wegen der Löslichkeit des Pt im oben erwähnten Säuregemenge auch noch eine Verb. des Pt mit dem Sb enthalten, wenn auch in geringer Menge. In größerer ist diese Verb. jedenfalls in dem aus saurer $Na_2Pt(SO_2)_2$-Lsg. fallenden Nd. enthalten, aus dem bei entsprechender Behandlung viel mehr Pt herausgelöst wird. Bartels. Verd. wss. Lsg. von $PtCl_4$ gibt mit überschüssiger alkal. Sb_2O_3-Lsg. eine braune Fl., die bald einen schwarzbraunen Nd. abscheidet, Pt als PtO und Sb als Sb_2O_3 enthält. M. C. Harding (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 235). — Cyankalische Pt-Lsgg. geben mit Zinkstaub oder Natriumamalgam keine Reaktion. F. Reitzenstein (*Ann.* 282, (1894) 267; *C.-B.* 1895 I, 87). — Pt-Salze geben mit $K_2Sn_2O_7$, $3H_2O$ ein unl. Gemisch von Hydroxyd und Perstannat. S. Tanatar (*Ber.* **38**, 1184; *C.-B.* **1905** I, 1080). — $SnCl_2$ färbt $Pt^{\cdot\cdot}$-Lsgg. tief rotbraun, ohne einen Nd. abzuscheiden, Rose; färbt $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Lsgg. dunkelrotbraun und liefert nach längerer Zeit unter Entfärbung der Fl. einen eben so gefärbten gallertartigen Nd. In etwas konz. $PtCl_4$-Lsg. erzeugt $SnCl_2$ selbst beim Erwärmen keine Fällung; weniger konz. werden beim Erwärmen dunkelbraun gefällt. Barfoed. Eine stark salzsaure Lsg. von $SnCl_2$ gibt mit Lsgg. von Pt eine braune, bei äußerster Verd. gelbe Färbung. R. Ruer (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 310). Die Rotfärbung läßt sich den Lsgg. durch Ae., noch viel besser durch Aethylacetat entziehen. Sie ist nicht durch B. von $PtCl_2$ bedingt, vielmehr durch kolloides Pt [Näheres s. bei diesem], das sich durch Schutzkolloide, wie $SnCl_2$ und seine kolloiden Hydrolysenprodukte, in dieser ungewöhnlich feinen Verteilung eine Zeit lang festhalten läßt, ohne diese aber sofort in das braune Kolloid übergeht. L. Wöhler mit A. Spengel (*Z. Chem. Ind. Koll.* **7**, (1910) 243). Geringe Menge von $SnCl_2$ färbt eine saure sehr verd. Platinlösung hellgolden. Quantitativ verwertbar. G. A. Hulett (*Phys. Rev.* **33**, (1911) 310). — $FeSO_4$ wirkt weder auf $PtCl_4$-, noch auf $Pt(SO_4)_2$-Lsgg. ein, selbst nicht nach langer Zeit; nur bei $Pt(NO_3)_4$ gelingt die Reduktion bisweilen bei sehr langem Stehen, indem das Pt sich in Form einer metallischen, die Wände des Gefäßes bedeckenden Haut abscheidet. H. Rose (*Ber. Berl. Akad.* **1846**, 186; *Pogg.* **68**, (1846) 445). — Ein Gemisch von $PtCl_4$- und $HgCl_2$-Lsgg. wird durch $FeSO_4$ reduziert, selten schnell (nur wenn etwas $PtCl_2$ zugegen ist), meist erst nach längerer Zeit. Allein werden beide nicht durch $FeSO_4$ verändert. Weder durch Erhitzen noch durch Einw. von Sonnenlicht wird die Reduktion beschleunigt. Die Reduktion erfolgt in gleicher Weise bei Anwendung von $Pt(SO_4)_2$ oder von $Hg(NO_3)_2$ und $PtCl_4$, (hier sogar anscheinend etwas schneller), sofort, (unter B. eines braunen später schwarz werdenden Nd.) bei Anwendung von $HgNO_3$. Chenevix bei Rose; Rose. Die maßanalytische Best. des Fe nach der $SnCl_2$-Methode läßt sich mit Anwendung von $HgCl_2$ und $PtCl_4$ ausführen. $HgCl_2$ und $PtCl_4$ werden nämlich erst dann reduziert, wenn sämtliches $FeCl_3$ in $FeCl_2$ umgewandelt ist und zeigen durch die direkte Färbung das Ende der Rk. scharf an. R. W. Mahon (*Am. Chem. J.* 15, 360; *C.-B.* **1893** II, 291). Der dunkle Nd. besteht nicht, wie ursprünglich angenommen wurde, aus durch Hg und Pt schwarz gefärbtem HgCl, sondern aus Mercuroplatinit. Mahon (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 578; *C.-B.* **1894** I, 107). — H_2PtCl_6 gibt beim Schütteln mit Zinkamalgam Quecksilberhydrid. [Näheres s. ds. Handb. V, 2, 504.] Löw (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, 307; *J. B.* **1870**, 205). Ein Tropfen Hg veranlaßt NH_3-B. aus Alkylamin-Chloroplatinaten. W. van Dam (*Rev. trav. chim. Pays-Bas* **14**, 217; *J. B.* **1895**, 3028). Pt-Salze werden im Gemische mit Zusätzen (z. B. $FeCl_3$ und Weinsäure [Näheres im Original]) durch Quecksilberdämpfe, je nachdem die zugesetzten Substanzen durch die Insolation mehr oder weniger hygrometrisch werden, dunkler oder lichter gefärbt. Es kann also unter einem Negativ eine positive Copie auf einem entsprechend getränkten Papier erhalten werden. Merget (*Phot. Arch.* **14**, (1873) 191, 195; *C.-B.* **1874**, 110). — H_2PtCl_6 gibt in kolloidem Zirkoniumsilicid nach längerem Stehen einen sehr fein verteilten Nd. E. Wedekind (*Z. Chem. Ind. Koll.* **7**, (1910) 251).

ι) Organische Stoffe. *ι¹) Cyanide und Rhodanide.* — Beim Vermischen von $PtCl_4$ mit KCN erhält man einen gelben kristallinischen Nd. von

$Pt(CN)_4$, l. im Ueberschuß des Fällungsmittels beim Erwärmen. Säuren stellen, indem sie das KCN zers., den Nd. wieder her. HNO_3 und HCl lösen ihn. Aus der HCl-Lsg. wird $(NH_4)_2PtCl_6$ durch NH_3 gefällt. J. HAIDLEN u. C. R. FRESENIUS (*Ann.* **43**, (1842) 137). $Hg(CN)_2$ reagiert mit Salzen des $Pt^{\cdot\cdot}$ nicht (wenigstens nicht sogleich), ROSE; nicht mit denen des $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, CLAUS, zum Unterschied von Palladium. ROSE. — $K_3Fe(CN)_6$ und $K_4Fe(CN)_6$ wirken auf $Pt^{\cdot\cdot}$-Salze nicht; scheiden aus $PtCl_4$-Lsg. K_2PtCl_6 ab, wobei sich die Fl. etwas dunkler färbt. ROSE. Dabei gibt beim Erhitzen $K_4Fe(CN)_6$ eine dunkel-chromgrüne Fl., $K_3Fe(CN)_6$ eine schmutzig braungrüne. CLAUS. $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ wird aus seinen Lsgg. weder durch $K_4Fe(CN)_6$ noch durch $K_3Fe(CN)_6$ in n/20. Lsgg. gefällt. C. LUCKOW (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 837). $K_3Fe(CN)_6$ reagiert mit Platinsalzen weder in saurer noch alkal. Lsg., selbst nicht beim Kochen. $K_4Fe(CN)_6$ gibt in einer 1 %ig. Lsg. einen schweren kristallinischen Nd., beim Kochen eine dunkelgrüne, durch wss. NH_3 schwarz werdende Fl.. In 0.2 %ig. Lsg. rufen einige Tropfen $K_4Fe(CN)_6$ beim Kochen eine stark dunkelgrüne, fast schwarze Färbung hervor. Beim Kochen mit überschüssigem $K_4Fe(CN)_6$ fällt ein schwachgrüner Nd. aus, den NH_3 olivengrün, dann gelb färbt. Bei Zusatz von mehr $K_4Fe(CN)_6$ entsteht eine gelbe Lsg. Der grüne Nd. ist l. in HCl zu einer stark indigoblauen Fl. So lassen sich noch 1 T. Pt in 5000 T. Lsg. nachweisen. R. MELDRUM (*Chem. N.* **78**, (1898) 270). Ammoniakalische Lsgg. von Pt geben mit $K_4Fe(CN)_6$ eine rote Färbung und einen gelben Nd. (K_2PtCl_6), mit $K_3Fe(CN)_6$ eine grüne Färbung und einen gelben Nd. (K_2PtCl_6). D. VITALI (*Boll. Chim. Farm.* **45**, 665; *C.-B.* **1906** II, 1780). — $K_3Co(CN)_6$ gibt keinen Nd., E. H. MILLER u. J. A. MATHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* 22, 62; *C.-B.* **1900** I, 754); in n/10. Lsgg. von H_2PtCl_6 oder Na_2PtCl_6. F. VAN DYKE CRUSER u. E. H. MILLER (*J. Am. Chem. Soc.* 28, 1132; *C.-B.* **1906** II, 1186).

KSCN färbt die Lsg. von $PtCl_4$ nur etwas dunkler unter B. von ll. Platinirhodanid, CLAUS (*a. a. O.*, 37); scheidet K_2PtCl_6 ab, wobei sich die Fl. etwas dunkler färbt. Bei Ggw. von Ru erzeugt KSCN zuerst eine purpurrote Färbung, die jedoch beim Erhitzen nicht violett wird. ROSE. Die Rkk. der Platinrhodanide sind die folgenden [a) für Platini-, b) für Platosalze]: mit $Hg^{\cdot\cdot}$-Salzen a) orangeroter Nd., b) kein Nd., doch verändert die Fl. beim Erwärmen ihre Farbe; mit Ag-Salzen a) roter oder orangefarbiger, b) blaßgelber Nd.; mit $Fe^{\cdot\cdot}$-Salzen a) schwarze glänzende Körner, b) keine Veränderung; mit $Cu^{\cdot}$-Salzen a) brauner, b) purpurschwarzer Nd.; mit $Cu^{\cdot\cdot}$-Salzen a) und b) ziegelroter Nd.; mit Co-Salzen a) orangeroter Nd., b) keine Veränderung; mit Pb-Salzen a) und b) l. goldfarbige Blätter; mit basischen Pb-Salzen a) schön roter, b) blaßgelber Nd.; mit $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Salzen a) und b) lachsfarbiger Nd.; mit $K_3Fe(CN)_6$ a) Berlinerblau beim Sieden, b) weißer Nd. beim Sieden; mit H_2CrO_4 a) kein Nd., b) reichlich roter Nd. und Entw. von CN; mit Platosamminsalzen a) reichlich roter, b) schön gelber Nd.; mit Diplatosamminsalzen a) zinnoberroter, b) fleischfarbiger Nd. Bei Einw. von Zn und W. auf die Platinrhodanide werden sie zu Platinschwarz reduziert. G. B. BUCKTON (*Chem. Soc. Quart. J.* **7**, (1854) 22; *J. prakt. Chem.* **64**, (1855) 75).

ι^2) *Sonstige organische Substanzen.* — Kohlengas zers. $PtCl_4$-Lsg. in 10 Wochen nur wenig. Auch die über W. aufgefangenen (Acetylen enthaltenden) gasförmigen Prodd. eines Gebläses und der rauchenden Flamme eines Bunsenbrenners greifen wenig an. G. GORE (*Birmingham Phil. Soc., 13. Dezemb.* **1883**; *Chem. N.* **38**, (1883) 295). — Von den untersuchten Olefinen (Aethylen, Propylen*), Isobutylen und Trimethylen*)) wirkt keines ein, die mit *) bezeichneten weder bei gewöhnlicher Temp. noch bei 100°; auch Acetylen (in der Kälte und bei 100°) — dasselbe fanden P. KÖTHNER (*Ueber Rubidium, Dissert., Halle a. S.* 1896, *Anhang*; H. ERDMANN u. P. KÖTHNER (*Z. anorg. Chem.* 18, (1898) 53) — und Aethylen sind ohne Einw. COS gibt eine schwarze Fällung. Methylhydrosulfid liefert in

verd. und konz. Lsg. gelbbraune Flocken, die unl. sind in HNO_3, H_2SO_4 und HCl und von NH_3, NaOH und Königswasser bei 100° kaum angegriffen werden. Der Nd. mit Methylsulfid ist heller gelb, löst sich beim Erhitzen nicht so leicht wie die entsprechende mit $PdCl_2$ erhaltene Fällung, wird aber beim Wiederauskristallisieren beim Abkühlen ebenso wie jene kristallinisch. PHILLIPS (*a. a. O.*, 237, 240, 246, 248). — $PtCl_4$ wird aus wss. und salzsaurer Lsg. beim Schütteln mit Ae. von diesem spurenweise aufgenommen. F. MYLIUS u. C. HÜTTNER (*Ber.* **44**, (1911) 1316). Die äth. Lsg. von H_2PtCl_6 entfärbt sich am Licht. [Aeltere Angabe.] — $PtCl_4$ wird von Allylalkohol selbst beim Kochen nicht reduziert. E. BIILMANN (*Ber.* **33**, (1900) 2197). — Ueber die Einw. von Aceton auf $PtCl_4$ s. [$PtC_6H_{10}OCl_2$] bei Platomonamminsalzen unter Platiake und W. C. ZEISE (*Ann.* **33**, (1840) 20). Die tiefrote Lsg. von $PtCl_4$ in Acetylaceton scheidet nach einigen Tagen bzw. durch Ae.-Ausfällung $(C_5H_7O_2)_2PtCl_2,HCl$ in purpurroten luftbeständigen Nadeln bzw. als unl. mikrokristallinisches tiefbraunes Pulver ab. A. ROSENHEIM, W. LOEWENSTAMM u. L. SINGER (*Ber.* **36**, 1833; *C.-B.* **1903** II, 192). — Bleiacetat gibt keine Rk. mit Lsgg. von $PtCl_4$. CLAUS (*a. a. O.*, 36); ROSE. Oxalsäure fällt weder Lsgg. von $Pt^{··}$ noch von $Pt^{····}$. ROSE. Auf $PtCl_4$-Lsg. wirkt Gerbsäure weder bei gewöhnlicher Temp. noch beim Sieden. CLAUS (*a. a. O.*, 37). — Wss. Dimethylamin gibt mit konz. Lsgg. von $PtCl_4$ einen orangegelben Nd. eines in W. l. Doppelsalzes; Trimethylamin mit Salzen des $Pt^{····}$ einen gelben Nd. von Doppelchlorid, der in viel W. l., in w. W. leichter l. ist und daraus krist. Dipropylamin gibt keinen Niederschlag. C. VINCENT (*Bull. soc. chim.* [2] **33**, (1880) 158; **27**, (1877) 194; **46**, (1886) 288). — $PtCl_4$ gibt mit Phenylhydrazin kein Salz. G. MARTINA (*L'Orosi* **15**, 37; *C.-B.* **1892** I, 666). — K_2PtCl_4 wird durch tertiäre Amine bei Wasserbad-Temp. unter Abscheidung des gesamten Pt als schwarzer unl. Nd. von Pt-Metall oder vielleicht auch -Nitrid zers. Bei gewöhnlicher Temp. erfolgt dieselbe Reduktion, nur langsamer, etwa über Nacht. L. TSCHUGAEFF (*Ber.* **40**, (1907) 177). — $PtCl_2$ und $PtCl_4$ sind l. in Chinolin zu einer beim Kochen sich zers. Lösung. E. BECKMANN mit W. GABEL (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 236). — $PtCl_4$ gibt mit Tetraformaltrisazin eine intensiv rotbraune beständige Lösung. K. A. HOFMANN u. D. STROM (*Ber.* **45**, (1912) 1728). — m-Nitrobenzoesäure fällt H_2PtCl_6-Lsg. nicht. A. C. NEISH (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 787). — Thiosulfocarbamat-Lsg. fällt Pt-Salze. M. DELÉPINE (*Compt. rend.* **144**, 1125; *C.-B.* **1907** II, 303). Einw. von Thiacetamid auf $PtCl_4$: A. W. HOFMANN (*Ber.* **11**, (1878) 340). — Mit Dimethylglyoxim stellten vergebliche Verss. zur quantitativen Fällung des Pt an M. WUNDER u. V. THURINGER (*Ann. Chim. anal. appl.* **17**, 328; *C.-B.* **1912** II, 1751). — $PtCl_2$ wird von Halogenaethylenen nicht addiert, sondern allmählich reduziert. K. A. HOFMANN u. H. KIRMREUTHER (*Ber.* **42**, (1909) 4481). — Chloralimid, $C_6Cl_9N_3H_4$, bildet mit H_2PtCl_6 Ammoniumplatinichlorid und $C_4Cl_6H_4N_2O$. BEHAL u. CHOAY (*Bull. soc. chim.* [3] **5**, 50; *C.-B.* **1891** I, 399) — $PtCl_4$ gibt einen Nd. mit Gelatine, aber nicht mit Agar-Agar. W. D. BANCROFT (*J. Phys. Chem.* **14**, (1910) 220). — B. von Anilinschwarz (mittlerer Nuancen) auf der Faser durch Platinsalze: K. KRUIS (*Dingl.* 212, 347; *C.-B.* 1874, 409). — Blaue vegetabilische Farben werden durch $PtCl_4$ grün gefärbt. J. MURRAY (*Phil. Mag.* 58, (1821) 273; *Schw.* 33, (1821) 486). — Während $PtCl_2$ mit den Phosphorigsäuretrialkylestern $P(OCH_3)_3$ oder $P(OC_2H_5)_3$ die Verbb. $[Pt(P(OCH_3)_3)_2Cl_2]$ oder $[Pt(P(OC_2H_5)_3)_2Cl_2]$ [s. bei Platodiamminsalzen unter Platiake] bildet, reagiert es mit Phosphorsäuretrialkylestern, z. B. $OP(OC_2H_5)_3$, nicht. Umgekehrt gibt $PtCl_4$ mit dem letzteren Ester die Verb. $[Pt(OP(OC_2H_5)_3)_2Cl_4]$ [s. bei Platinidiamminsalzen unter Platiake], keine Rk. aber mit $P(OCH_3)_3$ oder $P(OC_2H_5)_3$. Es reagiert also $Pt^{··}$ nur mit den Estern des $P^{···}$, $Pt^{····}$ nur mit denen des $P^{·····}$. A. ROSENHEIM u. W. LOEWENSTAMM (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 404). — Betreffend die zahlreichen Angaben über Fällungen organischer Basen durch $PtCl_4$ sei auf die Handbücher der organischen Chemie verwiesen.

d) *Allgemeiner Vergleich der Reaktionen der verschiedenen Platinmetalle.* — Das Verhalten von KOH zu den Lsgg. der Chloride der Platinmetalle ist

nur unterschieden durch die ungleiche Löslichkeit der Oxyde in der Lauge. Das gefällte Oxyd ist stets kaliumhaltig. Die Oxyde sind in statu nascendi viel löslicher als im abgesonderten Zustand (in diesem fast unl., außer den Oxyden von Rh und Pd). NH_3 wirkt wie KOH, doch bleibt ein Teil der Metalle als NH_3-Verb. gelöst. Bei überschüssigem NH_3 fällt oft nichts. Beim Abdampfen der mit NH_3 behandelten Lsg. bleibt bei erhöhter Temp. als Rest die Cl-Verb. der Base oder das Metallchlorid-Ammoniak. Besonders leicht geht Pd solche Verbb. ein, dann folgen Pt, Rh, Ir, Os und, mit sehr geringer Neigung zur B. der Verbb., Ru. H_2S zers. nur $PdCl_2$ sogleich, die übrigen bei gewöhnlicher Temp. erst nach längerer Zeit und unvollständig. Bei Siede-Temp. erfolgt die Fällung sehr schnell (doch kaum quantitativ). Nach der Fällbarkeit ordnen sich die Chloride so an: Pd, Pt, Ru, Rh, Os, Ir. KJ bildet in Lsgg. der Chloride unter verschiedenen Erscheinungen stets die Jodide (bei Pd sofort, Pt etwas langsamer, den übrigen sehr träge). Beim Erhitzen fällt das schwarze Jodid, nur die Os-Verb. bleibt mit purpurroter Farbe gelöst. $FeSO_4$ scheidet nur Pt, Pd und Os metallisch ab. Natriumformiat reduziert außer Ru die Lsgg. sämtlicher Metalle. C. CLAUS (*Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat* **1854**, 37).

e) *Verhalten der Lösungen der Platinmetalle bei Gegenwart mehrerer Metalle der Gruppe.* — Die Aenderungen im Verhalten sind bedeutend. Besonders Ru modifiziert die Rkk. der übrigen Metalle und wird in seinen Rkk. seinerseits dabei modifiziert. Von den Rkk. auf die Chloride der Platinmetalle werden besonders die der Alkalien und unter diesen die des NH_3 durch die Ggw. anderer Metalle aus der Gruppe abgeändert: Teils wird die Fällbarkeit der schwer fällbaren Oxyde durch die Ggw. der leicht fällbaren begünstigt, teils umgekehrt. Beim NH_3 bilden sich außerdem noch Basen mit eigentümlichen Farben, deren Gemenge ungewöhnliche Nuancen annehmen (namentlich Ir und Ru). Pd gibt mit überschüssigem NH_3 meist weiße Ndd., ebenso im Gemenge mit Pt, Ir, Os, während die letzteren für sich diese Erscheinung nicht zeigen. Die Blaufärbung der Lsg. von Ir durch KOH wird durch namhafte Mengen anderer Metalle völlig aufgehoben. Dagegen liefert Ir, wenn es in geringer Menge einem andern Metall beigemengt ist, doch diese Rk. Der blaue Nd. von $IrCl_4$ mit $AgNO_3$ tritt in Ggw. anderer Metalle in größerer Menge nicht auf. Für Os bleibt das Reagens indessen fast stets anwendbar. Die schwarze Fällung mit Ru wird selbst bei geringen Beimengungen aufgehoben; doch ist die geklärte Lsg. von Ru stets rosenrot, außer bei Ggw. von Pt. Durch $HgNO_3$ wird Ir + Pd graubraun, Ru + Pd hellgelb, Ru + Ir sehr hellgelb gefällt. Die blaue Rk. des Os mit $K_4Fe(CN)_6$ wird durch Beimengungen anderer Metalle modifiziert. H_2S und $(NH_4)_2S$ färben ein Gemenge von Ru + Ir purpurrot. [Einzelheiten im Original.] CLAUS (*a. a. O.*, 53). Aus Pt-Lsgg., die größere Mengen der Sesquichloride von Ir, Rh, Ru (Fe) enthalten, werden durch NH_4Cl kleine Mengen dieser Metalle mit dem Pt zusammen ausgefällt. STAS u. DEVILLE bei F. MYLIUS u. F. FOERSTER (*Ber.* 25, (1892) 683). Aus $PtCl_4$-Lsg. fällt wenig KOH bei Ggw. von Ru K_2PtCl_6 und bildet eine durch Ru_2O_3 geschwärzte Fl. Beim Erwärmen mit mehr KOH erfolgt völliges Lösen mit brauner Farbe, bei längerem Kochen scheiden sich Ru und Pt völlig als Oxyde aus, sodaß die Fl. farblos wird. Bei Ggw. von Ru ist der aus $PtCl_4$ durch $HgNO_3$ gefällte Nd. ziegelrot statt rotgelb. H. ROSE-FINKENER (*Handb. anal. Chem.*, 6. Aufl., *Leipzig* **1867**, I, 390).

II. Elektrolyse. — *Uebersicht*: A. Ueberführungszahl und Wanderungsgeschwindigkeit, S. 198. — B. Ueberspannung und Zersetzungsspannung, S. 198. — C. Polarisation, S. 200. — D. Uebergangswiderstand, S. 209. — E. Passivität, S. 209. — F. Oxydtheorie der Platinanode, S. 210. — G. Auflockerung von Platinelektroden durch Gleichstrom-Elektrolyse, S. 212. — H. Elektrolytisches Lösen von Platinelektroden, S. 212. — J. Platinierte Elektroden, S. 213. — K. Platinelektroden bei verschiedenen elektrolytischen Verff., S. 214. — L. Abscheidung von Platin aus Lösungen, S. 216. — M. Wechselstromelektrolyse, S. 217. — N. Schmelzen, S. 220. — O. Verschiedenes, S. 220.

A. *Ueberführungszahl und Wanderungsgeschwindigkeit.* — Die Ueberführungszahlen des Anions (n) in $PtCl_4$-Lsgg. nehmen mit der Konz. der Lsgg. ab. Im einzelnen ist [p = g Pt in 1 ccm Fl.; Angaben über die Stromstärken, Zeitdauern und Strommengen im Original] nach W. Dittenberger u. R. Dietz (*Wied. Ann.* **68**, (1899) 856):

p	0.049261	0.043169	0.04018	0.04001	0.03594
n	0.137	0.132	0.123	0.127	0.122
p	0.035147	0.0096549	0.0096136	0.0009563	0.00052094
n	0.125	0.109	0.113	0.077	0.075

In $PtCl_4,H_2O$ beträgt die Ueberführung von $^1/_2PtCl_4O$ 0.146 bzw. 0.126, von H 0.854 bzw. 0.874, W. Hittorf u. H. Salkowski (*Z. physik. Chem.* **28**, (1899) 551); in Na_2PtCl_6 die von Na 0.438, von $PtCl_6$ 0.562. W. Hittorf (*Pogg.* **106**, (1859) 521). — Wanderungsgeschwindigkeit von $^1/_2[PtCl_4(OH)_2]''$ 61.5, A. Miolati (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1900) 458), von $Pt(CNS)_6''$ in $H_2Pt(SCN)_6$ 53.4. P. Walden (*Z. anorg. Chem.* **23**, (1900) 376).

B. *Ueberspannung und Zersetzungsspannung.* — An einer blanken Platinkathode scheidet sich H ab bei 0.09 Volt, A. Coehn nach Verss. von Caspari (*Z. Elektrochem.* **6**, (1899/1900) 38), Caspari (*Z. physik. Chem.* **30**, (1899) 89); 0.07 (bei 20°), W. D. Harkins (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, 518; *C.-B.* **1910** I, 1848), E. Müller (*Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 56), 0.08, H. G. Möller (*Z. physik. Chem.* **65**, (1908) 246); 0.06 bis 0.08 Volt. A. Thiel u. E. Breuning (*Festschr. med.-naturw. Gesellsch. zur 84. Versamml. d. Naturf. in Münster* **1912**, 148; *C.-B.* **1912** II, 1894; *Z. anorg. Chem.* **83**, (1913) 329; *C.-B.* **1914** I, 732); Breuning (*Dissert., Marburg* **1913**). An platiniertem Pt beträgt die Ueberspannung des H 0.005 Volt, Coehn, Caspari; 0.002, Harkins; 0.01, Müller; 0.0000 + 0.0001, Thiel u. Breuning, Breuning; gegen eine Platinanode bei einer Stromstärke von 0.1 Amp. 0.071 Volt. J. Tafel (*Z. physik. Chem.* **50**, (1905) 708). Ueberspannung an glatten Platinkathoden in wss. Lsg. in n. H_2SO_4 0.02 und 0.04, in n. KOH 0.10; in n. Lsg. von H_2SO_4 in Methylalkohol 0.10, in A. 0.05 Volt. G. Carrara (*Z. physik. Chem.* **69**, (1909) 79). Entladungspotential des H an Pt aus n. H_2SO_4: $\pm$ 0 Volt, aus n. KOH: + 0.02 Volt. [Kurve im Original.] Coehn (*Z. physik. Chem.* **38**, (1901) 618). Das Kathodenpotential für die Entw. von H ist an platiniertem Pt am niedrigsten von allen untersuchten Metallen. F. Foerster u. A. Piguet (*Z. Elektrochem.* **10**, 714; *C.-B.* **1904** II, 1094). Entw. von H und ihre Verhinderung bei der Elektrolyse von HNO_3 zwischen Platinelektroden: Schönbein (*Pogg.* **47**, (1839) 563). Vgl. a. Brester (*Arch. néerland.* **1**, (1866) 296; *Arch. phys. nat.* [2] **28**, (1866) 60); G. Wiedemann (*Lehre Elektric., 2. Aufl., Braunschweig* **1894**, II, 535). — Eine mit Ueberspannung arbeitende Platinelektrode erhitzt sich. Eine überhitzte Platinelektrode weist völlig die Wrkg. der Ueberspannung auf, während es sich in Wirklichkeit um Ueberspannung nicht handelt, da diese (bei konstantem Strom) mit zunehmender Temp. der Elektrode sinkt. F. Kaufler (*Z. Elektrochem.* **13**, (1907) 637). Beziehungen der H-Entladungsspannung an platiniertem Pt zur Viskosität des Elektrolyten: Ch. Marie (*Compt. rend.* **147**, (1908) 1401; *C.-B.* **1909** I, 490).

Platin zeigt in blankem Zustande einen besonders hohen Wert der Ueberspannung für O (während es die Entw. von H nur wenig verzögert); bei 1.67 Volt, platiniert bei 1.47 Volt, scheidet sich der O am Metall ab. [Kurven im Original.] Der erste Teil der Zersetzungskurve [siehe im Original] zeigt (in Uebereinstimmung mit F. GLASER (*Z. Elektrochem.* **4**, (1898) 374)) bei Aufnahme mit größerer Galvanometerempfindlichkeit einen ersten Knickpunkt bei 1.14 Volt beim glatten und platinierten Platin (überhaupt unabhängig von dem Material der Anode). A. COEHN u. Y. OSAKA (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 91). Die Entw. von O an Platinanoden findet über H_2O_2 hinweg statt. [Näheres im Original.] F. HABER (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 368). Von den als Elektroden untersuchten Metallen (Pt, Pd, Ir, Ni, Fe) ist bei Pt die Geschwindigkeit des Anstiegs des Anodenpotentials in 2 n. KOH oder 2 n. H_2SO_4 am größten. Die Spannung an einer matten Platinelektrode liegt den an Ir und Pd gef. Werten nahe. Das Verhalten platinierter Platinanoden verlangt vielleicht Berücksichtigung von Oxydbildung. [S. Abschnitt F.] FOERSTER u. PIGUET.

An Platinelektroden können auch durch sehr schwache EMKK. H und O sichtbar abgeschieden werden. L. ARONS (*Ber. Berl. Akad.* **1890**, 969; *Wied. Ann.* **41**, (1890) 478; *Z. physik. Chem.* **6**, (1890) 287). Die B. von gasförmigem H an blankem Pt geht viel schneller vor sich als die B. von O unter gleichen Bedingungen. [Mit dem Oscillographen untersucht.] D. REICHINSTEIN (*Z. Elektrochem.* **16**, 916; *C.-B.* **1910** II, 1795). S. a. die weiteren oscillographischen Unterss. von REICHINSTEIN (*Z. Elektrochem.* **17**, 85, 699; *C.-B.* **1911** II, 862, 1004). — Der Punkt für reversible Entw. von H liegt an platiniertem Pt (gegen eine O-Elektrode gemessen) bei 1.08 Volt. A. COEHN (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 432). — Die kathodische Zersetzungsspannungskurve von verd. *Schwefelsäure* zeigt an platinierter großer Platinelektrode bei 0.00 Volt einen scharfen Knick. Ein von der Oberfläche der verwendeten Platinelektrode abhängender Zersetzungspunkt liegt bei 1.50 bis 1.63 Volt gegen H (höher bei glatter als bei rauh platinierter Elektrode). Der tatsächliche Anstieg der Stromspannungskurve aus der Reststromkurve liegt bei gut platinierten Elektroden etwa bei 1.46 Volt. Die früher gef. Unstetigkeiten der Kurve bei 1.47 und 1.95 Volt sind nicht vorhanden. Die vermeintliche Zers. der H_2SO_4 bei 1.08 Volt charakterisiert sich als Unstetigkeit der Polarisationskapazität und als verwandt mit der Passivität des Pt. Platiniertes Pt weist außerdem eine dieser Erscheinung analoge bei 0.76 Volt auf. Sie zeigt sich sowohl in der Polarisationszeitkurve wie in der nichtstationären Stromspannungskurve. Dieses Verhalten wird am einfachsten durch die B. von Oxyden und Hydroxyden des Pt erklärt. Die Pt-O-Verb. bei 0.76 Volt erzeugt keine Passivität. K. BENNEWITZ (*Dissert., Berlin* **1909**; *Z. physik. Chem.* **72**, (1910) 208, 222). Mit einer mit H_2O_2 vorbehandelten Platinelektrode erhält man Zersetzungsspannungskurven von n. H_2SO_4 mit einem Knick bei —1.20 bzw. 1.22 Volt, also dem Potential des O (—1.23), während dieser Knick nach dem Ausglühen des Pt tiefer, bei 1.06 bzw. 1.08, liegt. [Theoretische Erklärung der Erscheinung im Original.] K. BORNEMANN (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 675). Vgl. a. die Diskussion *a. a. O.* von BODENSTEIN; WÖHLER; COEHN. Potentialunregelmäßigkeiten an Pt in H_2O_2 auch bei A. MAZZUCCHELLI u. C. BARBERO (*Gazz. chim. ital.* **35**, (1905) I, 417; *Atti dei Linc. Rend.* [5] **15**, (1906) II, 35; *C.-B.* **1905** II, 295; **1906** II, 745). Ueber das Ozonpotential an Pt s. O. MUMM (*Z. physik. Chem.* **59**, 459; *C.-B.* **1907** II, 1677) und dazu F. FOERSTER (*Z. physik. Chem.* **69**, (1909) 243). — Zersetzungsspannungskurve von *Salzsäure* an glattem Platin bei E. MÜLLER (*Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 1); bestätigt von R. LUTHER u. F. J. BRISLEE (*Z. physik. Chem.* **45**, (1903) 216 [I]). Diese Forscher wenden sich in einer andern Publikation (*Z. physik. Chem.* **50**, 595; *C.-B.* **1905** I, 578) gegen Angaben von E. BOSE (*Z. physik. Chem.* **49**, 227; *C.-B.* **1904** II, 809) über diesen Gegenstand. Die eigentümliche Gestalt der Zersetzungsspannungskurve von HCl an glattem Pt ist den besonderen Eigenschaften des Pt zuzuschreiben. [Vergleich der mit Ir-, Kohle- und Platinelektroden in 0.1 n. HCl erhaltenen Kurve im Original.] LUTHER u. BRISLEE (I, 233). Bei der HCl-Elektrolyse mit Platinanode tritt bei

jeder Stromstärke allmählich eine bleibende Veränderung der Elektrode ein, die sich durch Erhöhung der Spannung um etwa 0.5 Volt zu erkennen gibt und wahrscheinlich auf der B. einer Oxydhaut beruht. Merkliche Entw. von O erfolgt nur, wenn die Elektrode mit der Oxydschicht bedeckt ist. Die Abhängigkeit der Entw. des O von der Stromstärke ist bei konstanter Zus. des Elektrolyten und unveränderter Elektrode durch $\log i_2 = a \log i_1 + b$ gegeben, während sich die Abhängigkeit von der HCl-Konz. im Gebiet zwischen 0.1 bis 1.5 n. durch $b = b_0 + 2 \log c$ ausdrücken läßt. G. PFLEIDERER (*Z. physik. Chem.* 68, (1910) 81). — An einer blanken Platinanode entsteht in *Kalilauge* bei 3 Volt in einer Kältemischung (gegen eine große Platinkathode) eine heftige Entw. von Ozon. An blanken und platinierten Platinanoden wird bei der Zers. von n. KOH mehr Energie verbraucht als an entsprechenden Nickelanoden. [Zahlen und Kurven im Original.] A. COEHN u. Y. OSAKA (*Z. anorg. Chem.* 34, (1903) 98, 99). Der zweite Knick in der Zersetzungsspannungskurve von n. KOH an Pt gegen die n.-Kalomelelektrode liegt bei 1.32 Volt. [Kurve im Original.] W. KETTEMBEIL (*Studien über elektrolyt. Amalgam-B. u. Verss. zur Metalltrenn. durch Amalgam-B., Dissert., Göttingen (Leipzig)* **1903**, 18). — An Elektroden aus Pt (Pd) in stark sauren Lsgg. bleibt die Form der Zersetzungskurve ungeändert, wenn auch die Fl. mit *Kohlendioxyd* gesättigt wird. COEHN u. ST. JAHN (*Ber.* 37, 2836; *C.-B.* **1904** II, 695). — Zersetzungsspannungen von Lsgg. von *Erdalkalichloriden* an Pt gegen die n.-Kalomelelektrode bei KETTEMBEIL (*Dissert.*, 18, 19, 22). — Im Entladungspotential des *Zinks* an Pt tritt eine Erniedrigung von etwa 0.02 Volt gegenüber der Entladung an Cu, Au und Ag ein (als Erklärung dafür dient die B. einer Legierung des Zn mit dem Pt), während der Punkt für die Entladung von *Cadmium*, *Eisen* und *Kupfer* am Pt der gleiche wie an Au ist. Das Entladungspotential des *Silbers* liegt am Pt (ebenso am Pd) etwas (0.040) höher als am Au. Der Zersetzungspunkt einer 0.01 n. Lsg. von *Mercurinitrat* in 1.12 n. HNO_3 liegt am Pt bei 0.31 Volt (noch tiefer (um 0.2 bis 0.3) am Pd und noch niedriger am Au, das sich ja auch leichter als Pt (und Pd) amalgamiert). [Kurven im Original.] COEHN (*Z. physik. Chem.* 38, (1901) 612). Die Zersetzungsspannung von *Bleioxyd* enthaltender KOH an einer Platinspitzenanode ergibt, daß PbO_2 an der Anode bei 20° bei einer Spannung gebildet wird, die 0.23 Volt tiefer liegt als die für die B. von PbO und O erforderliche. Das Einzelpotential des Systems Pt | PbO_2 | n. NaOH,PbO ist nur etwa 0.3 Volt niedriger als das Bildungspotential von PbO_2. K. ELBS u. J. FORSSELL (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 772). — An Platinkathoden scheidet sich *Nickel* schon bei +0.56 Volt in 8-stündiger Elektrolyse spurenweise ab. G. COFFETTI u. F. FOERSTER (*Ber.* 38, (1905) 2943). — Die kathodische Zersetzungsspannung für *Platin* ber. sich nach den Zahlen von NEUMANN (*Z. physik. Chem.* 14, (1894) 193) zu < -0.94 (?) (die Zersetzungsspannung zur Abscheidung von H aus n. Lsgg. von H-Ionen gleich Null gesetzt). G. BODLÄNDER (*Z. physik. Chem.* 27, (1898) 57). H_2PtCl_6 hat einen niedrigeren elektrolytischen Zersetzungspunkt als HCl. J. WAGNER (*Maßanal. Studien, Habilitationsschrift, Leipzig* 1898; *Z. physik. Chem.* 28, (1899) 71).

C. *Polarisation.* — [Unter teilweiser Benutzung von WIEDEMANN (*Lehre Elektric.*, 2. *Aufl.*, *Braunschweig* 1893 und Angabe seiner zum Teil umgerechneten Zahlenwerte.] — a) *Allgemeines und Theoretisches.* — Schon durch momentane Schließung des Primärstroms werden Platindrähte in schwefelsaurem W. oder anderen Lsgg. polarisiert. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 46, (1838) 112). Die Polarisation tritt auch auf durch die Entladung der Leydener Flasche und ist annähernd proportional deren Stärke. [Zahlen im Original.] HENRICI (*Pogg.* 46, (1838) 585). Polarisation von Pt in H_2SO_4 ($^1/_{100}$) durch Reibungselektrizität: F. STREINTZ (*Wied. Ann.* 13, (1881) 659). [Polarisation von Pt in Lsgg. von Cu-Salzen s. ds. Handb. V, 1, 689).] — Ein Teil der Polarisation von Pt in verd. H_2SO_4 beruht auf dem Konz.-Unterschiede der Platinlösung an den Elektroden, der so zustande kommt, daß sich vor der Polarisation an beiden Elektroden

eine geringe Menge Pt in Lsg. befindet, durch den Strom an der Kathode Pt ausgefällt, an der Anode wieder gelöst wird. Dieser Teil kann größer sein als die EMK. des aus Pt und verd. H_2SO_4 gebildeten Luftelements (0.01 bis 0.02 Volt). E. WARBURG (*Wied. Ann.* **38**, (1899) 343). — Zusammenhang der Polarisation des Pt mit der B. von Pt-Hydriden: M. BERTHELOT (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1377; *Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, (1883) 538; *Bull. soc. chim.* [2] **39**, (1883) 112). Die Polarisation von Pt in verd. H_2SO_4 wird durch die B. von Pt-Hydriden und -Oxyden bedingt. Schon bevor dauernde Elektrolyse stattfindet, werden die Elektroden durch sekundäre Rkk. verändert, deren Geschwindigkeit sehr verschieden sein kann. H wird schneller von Pt absorbiert und muß darum eine andere Polarisation bewirken als O. Sichtbare Gas-Entw. tritt stets zwischen 1.55 und 1.57 Volt auf, unabhängig von der Konz. der Säure (bei HCl dagegen bei umso niedrigerer EMK., je konzentrierter die Säure ist). [Zahlreiche weitere Angaben im Original.] E. ROTHÉ (*Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, 289; *C.-B.* **1904**, 1, 981). Die B. von $H_2S_2O_8$, Ozon und H_2O_2 übt keinen nachweisbaren Einfluß auf die Polarisation des Pt in verd. H_2SO_4 aus. F. RICHARZ (*Wied. Ann.* **39**, (1890) 233; *J. Chem. Soc.* **58**, (1890) 551; *Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 284; s. a. *Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 25). — Polarisation des Pt und elektrolytische Convection: H. HELMHOLTZ (*Z. ges. Naturw.* **6**, 186; *C.-B.* **1872**, 689). — Polarisation des Pt im Vergleich zu anderen Metallen: POGGENDORFF (*Pogg.* **61**, (1844) 617); HENRICI (*Pogg.* **52**, (1841) 391); MARÉCHAUX (*Gilb.* **11**, (1802) 126); DE LA RIVE (*Pogg.* **15**, (1829) 143; *Ann. Chim. Phys.* **28**, (1825) 213); RAOULT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **2**, (1864) 365); TAIT (*Phil. Mag.* [4] **38**, (1869) 243; *Proc. Edinb. Soc.* **1868**, 579); E. PIRANI (*Dissert., Berlin* **1883**; *Wied. Ann.* **21**, (1884) 64); FROMME (*Wied. Ann.* **12**, (1881) 399; *Ber. Oberhess. Ges.* **21**); M. KRIEG (*Dissert., Halle* **1884**; *Repert. Phys.* **21**, (1885) 805; *Wied. Ann. Beibl.* **9**, (1885) 530; **10**, (1886) 238); E. DU BOIS-REYMOND (*Ber. Berl. Akad.* **1859**, 474); CROVA (*Ann. Chim. Phys.* [4] **4**, (1865) 37).

Platindrähte, die als Elektroden in Salzwasser gedient haben, rufen auf oder unter der Zunge, wenn sie vor ihr miteinander berührt werden, die galvanischen Geschmacksempfindungen hervor und können die Zers. von W. verursachen. GAUTHEROT. Vgl. SUE (*Hist. Galvanisme* **1**, 204; *Vogt's Neues Magaz.* **4**, (1802) 832). Besondere Eigenschaften von Pt-Platten, die als Elektroden in einer Voltaischen Batterie verwendet worden sind: G. BIRD (*Phil. Mag.* [3] **13**, (1838) 379). Bereits längere Zeit in der Lsg. befindliches Pt ist gegen frisch in dieselbe Lsg. eingetauchtes positiv in H_2SO_4, HCl, H_3PO_4, Essig- und Weinsäure, KOH, NaOH, NH_3, NH_4Cl, NaCl; negativ in HNO_3 und Alaun, YELIN (*Gilb.* **73**, (1823) 365); positiv in K_2S, $CuSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $CuCl_2$, $FeCl_3$, $HgNO_3$, NH_3, KJ, verd. H_2SO_4, HENRICI (*Pogg.* **55**, (1842) 258); positiv in $AgNO_3$, K_2S, verd. H_2SO_3, $CuSO_4$; negativ in käuflicher und reiner HCl (D. 1.14), H_2SO_4 (D. 1.58), HNO_3 und KOH (1/3), FECHNER (*Lehrb. d. Galvanismus* **1829**, 466; *Pogg.* **47**, (1839) 14); in reinem H_2O negativ, bis zu einem Maximum steigend. SCHRÖDER (*Pogg.* **54**, (1841) 57). In verd. H_2SO_4 wird platiniertes Pt allmählich stärker negativ, nicht platiniertes stärker positiv gegen frisch eingesenktes; in KOH beide stärker negativ. J. M. GAUGAIN (*Compt. rend.* **69**, (1869) 1302). Dabei sind vielleicht die Vorzeichen verwechselt. WIEDEMANN (*a. a. O.*, 848). — Von zwei in einer Lsg. befindlichen Platindrähten verhält sich der eine, wenn er herausgenommen und wieder eingesenkt wird, gegen den anderen negativ in $Fe(NO_3)_3$, $Cu(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* **25**, (1825) 413); ebenfalls negativ in K_2S, FECHNER (*a. a. O.*, 469); positiv in destilliertem H_2O. SCHRÖDER (*Pogg.* **54**, (1841) 73). Erhitzt man von zwei in W. befindlichen Platinstäben den einen auf 100°, so ist er, wenn er nach dem Erkalten wieder in das W. gebracht wird, positiv, nach längerem Erhitzen negativ, nach Dunkelrotglut positiv, nach Weißglut negativ gegen den unveränderten Stab. C. A. BECQUEREL (*Compt. rend.* **70**, (1870) 961). Die EMK. ist in verd. H_2SO_4 nach bloßem Abwaschen und Wiedereinsenken gegen den in der Säure verbliebenen Stab etwa +0.012 Daniell, beim Erwärmen auf 100° etwa +0.3, bei Rotglut etwa —0.11. GAUGAIN (*Compt. rend.* **70**, (1870) 515).

b) *Elektromotorische Kraft der Polarisation.* α) *Maximal- und Mittelwerte.* — [δ bedeutet Daniell]. — Die *maximale* Gesamtpolarisation beträgt 1.95, HALLOCK, 2.21 bis 2.29, PIRANI; die Gesamt- bzw. H-Polarisation 1.94 bis 4.91 bzw. 1.372; die H- bzw. O-Polarisation 0.95 bzw. 1.15, RAOULT, 1.08 bzw. 0.88, GAUGAIN; die H-Polarisation 1.15 δ, BEETZ [sämtlich bei WINKELMANN (*Handb. Physik 2. Aufl., Leipzig* **1905**, IV, 1, 975)]. Die maximale Gesamtpolarisation in verd. H_2SO_4 beträgt: 2.23, WHEATSTONE (*Phil. Trans.* **133**, (1843) 315; *Pogg.* **62**, (1844) 521); 2.857 bis 2.49, DANIELL (*Phil. Trans.* **132**, (1842) 145; *Pogg.* **60**,

(1843) 387); 2.56, Buff (*Pogg.* **73**, (1848) 500); 2.33, Poggendorff (*Pogg.* **70**, (1847) 179); 2.31 δ, Svanberg (*Pogg.* **73**, (1848) 301); im Mittel umgerechnet etwa 2.8 Volt. Wiedemann (*a. a. O.*, 696). Die maximale Polarisation in verd. H_2SO_4 ist selbst bei Platindrahtelektroden von sehr kleiner Oberfläche nur etwa 2.5 δ (untersucht mit dem Helmholtz'schen Pendelunterbrecher). F. Richarz (*Wied. Ann.* **39**, (1890) 233). — In lufthaltigem W. ist das Polarisationsmaximum selbst bei Anwendung von 4 Daniellelementen nur 2.063 δ. Die Polarisation durch H wird auch durch Vordringen von an der Anode gebildeter $H_2S_2O_8$ oder H_2O_2 bis zur Kathode bei schwächeren Strömen vermindert. F. Exner (*Wied. Ann.* **5**, (1880) 388). — *Mittelwerte* der Polarisation von Pt (Drähte bzw. Platten) in H_2SO_4 von verschiedenen Konzz. 3.774 bzw. 3.769 Volt. A. Wüllner u. K. R. Koch (*Wied. Ann.* **45**, (1892) 476; vgl. a. 759). S. hierzu Koch (*Wied. Ann.* **48**, (1893) 734). Die Polarisation in H_2SO_4 ist bei großen Elektroden konstant und unabhängig von der Stärke der Säure und Stromstärke im Mittel 2.09 Volt. J. B. Henderson (*Proc. Roy. Soc.* **54**, (1893) 77; *Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 83). — Die Polarisation ($\delta = 100$) von Pt mit O ist in H_2SO_4 ($^1/_{10}$) 115, ($^1/_5$) 103, in konz. HNO_3 90, in KOH ($^1/_{12}$) 106; mit H in konz. HNO_3 10, in HNO_3 ($^1/_5$) 30, Raoult (*Ann. Chim. Phys.* [4] **2**, (1864) 368, 370); die von zwei Platinplatten in konz. HCl (bezogen auf die EMK. einer Grove'schen Kette = 37.26) (Mittel aus 6 Bestt.) 28.83; von einer Platinkathode in HCl gegen Zn in verd. H_2SO_4 (Mittel aus 5 Bestt.) 19.08, einer Platinanode in konz. HCl bzw. NaCl-Lsg. bzw. KCl-Lsg. gegen Cu in $CuSO_4$ (Mittel aus 6 bzw. 5 bzw. 2 Bestt.) 10.27 bzw. 10.81 bzw. 11.32, bei Ersatz des NaCl durch KBr bzw. NaBr (Mittel aus 5 Bestt.) 6.89, durch J-Salz (Mittel aus 3 Bestt.) 3.59. Aus den angeführten Werten ergibt sich in δ für die Polarisation von Pt durch Cl und H 1.375, H 0.910, Cl 0.505, Br 0.329, J 0.171. Beetz (*Pogg.* **90**, (1853) 42). Die Polarisation ($\delta = 1000$) ist in Lsgg. von Na_2CO_3 831, K_2CO_3 827, NaOH 772, KOH 756, verd. H_2SO_4 732. Parnell (*Phil. Mag.* [4] **39**, (1870) 52). Platinplatten werden in KOH (1 T. in 2 T. W.) stärker als in verd. H_2SO_4 ($^1/_{100}$) polarisiert. Poggendorff (*Pogg.* **61**, (1844) 619). Polarisation in KOH 3.33 δ gegen 2.56 δ in verd. H_2SO_4. Buff bei Wiedemann (*a. a. O.*, 747). — Die Polarisation von frisch geglühtem Pt mit O und Pt mit H durch 1 bis 8 Elemente ist 1.64 bis 2.30 δ, von Pt mit O und Pd mit H durch 1 bis 4 Elemente 1.50 bis 1.85, von Pd mit O und Pt mit H durch 1 bis 4 Elemente 1.60 bis 1.91, von Pt mit O und Fe mit H durch 3 Elemente 2.16, von Fe mit O und Pt mit H durch 3 Elemente Null. Tait (*Phil. Mag.* [4] **38**, (1869) 243; *Proc. Edinb. Soc.* **1868**, 579).

β) Einfluß der Stromstärke und Größe der Elektroden. — Die Polarisation in 10 %-ig. H_2SO_4 (untersucht bei geschlossenem Strom) wächst bei schwachen Strömen mit deren Verdoppelung annähernd um eine gleiche Größe. Sie verkleinert sich bei größerer Stromstärke und strebt einem größten Werte zu; wächst jedenfalls mit Verkleinerung der Elektroden bis zu einem gewissen konstanten Maximum. [Zahlen im Original.] R. Thöldte (*Ann. Phys.* [4] **18**, (1905) 1067). Sie wächst, wenn die Stromstärke unterhalb eines gewissen Wertes liegt, mit dieser an, mit steigender Stromstärke in stets langsamerer Weise. Nur als Funktion der Stromstärke betrachtet, gibt es einen maximalen Wert der Polarisation, oberhalb dessen ein Wachsen der Stromstärke keinen Einfluß mehr auf sie ausübt. H. Draper (*Phil. Mag.* [5] **25**, (1888) 496). Die größten Werte der Polarisation in verd. H_2SO_4 finden sich (bei Untersuchung mit dem Helmholtz'schen Pendelunterbrecher) für etwa 0.001 Amp. (2.5 δ). Bei höheren Stromstärken ergeben sich kleinere Werte (bei etwa 0.4 Amp. 2.4 δ). [Weitere Angaben, zahlreiche Einzelheiten und Verss. nach anderen unzulänglichen Methoden im Original.] Richarz. Schon durch Ströme von sehr geringer Dichte bzw. Potentialdifferenz ($^1/_{8000}$ δ) können Platinplatten in verd. H_2SO_4 polarisiert werden. Mac Gregor (*Trans. Roy. Soc. Canada* [3] **1**, (1882/83) 49; *Wied. Ann. Beibl.* **8**, (1884) 715). Bei schnellem (nicht bei langsamem) Vorbeifließen des sauren W. an den Elektroden ändert sich die Polarisation, wenn die Elektroden nicht durch Zeughüllen vor dem Abspülen geschützt werden. J. Fleming (*Phil. Mag.* [5] **1**, (1876) 142).

Polarisation in verd. H_2SO_4 durch sehr schwache Ströme auch bei BARTOLI (*N. Cimento* [3] **1**, (1877) 133; *Wied. Ann. Beibl.* **1**, (1877) 423). Vgl. a. BARTOLI u. POLONI (*N. Cimento* [2] 5, (1871) 292; *Rivista scientif. industr., Mai* **1878**; *Wied. Ann. Beibl.* 2, (1878) 566). Durch sehr dichte Ströme werden Platinelektroden viel stärker als durch schwache polarisiert. Fünf Bunsenelemente rufen in $> {}^1/_{10}$ mm dicken 25 mm langen Platindrähten in verd. H_2SO_4 (D. 1.14) eine Polarisation von 3.31 δ hervor. BUFF (*Pogg.* **130**, (1867) 342). Die Polarisation in einem nach dem Schließen durch verschiedene Widerstände ($W = \infty$ bis $W = 0$) geöffneten Smee'schen Elemente ist bei sehr kleiner Platinoberfläche 1.372 δ. FROMME (*Wied. Ann.* **12**, (1881) 399; *Ber. Oberhess. Ges.* **21**). Die Polarisation von Platinplatten (15 qmm Oberfläche) in H_2SO_4 (D. 1.05) ist für die Intensitäten 5.01, 15.35 und 26.71 (Einheit die, die in 1 Minute 0.686 ccm Knallgas entwickelt): 14.84, 17.59 und 20.14. LENZ (*Pogg.* **59**, (1843) 200, 407). Bestätigt wurden diese Verss. von POGGENDORFF (*Pogg.* **61**, (1844) 614). Die Polarisation p von 6.7 cm in verd. H_2SO_4 eintauchenden Platinplatten ist bei den Intensitäten i (Einheit die, die in 1 Minute 1 ccm Knallgas entwickelt) nach POGGENDORFF (*Pogg.* **67**, (1864) 531):

i	12.79	10.80	7.61	4.83	2.82	1.55	0.80
p	28.18	28.19	27.92	27.53	27.03	26.53	25.41

Ueber den Verlauf der Polarisation in schwach angesäuertem W. bei wechselnder Stromstärke vgl. a. H. v. HELMHOLTZ (*Ber. Berl. Akad.* **1880**, 285; *Wied. Ann.* **11**, (1880) 737); HELMHOLTZ (*Ber. Berl. Akad.* **1873**, 559, 587; *Pogg.* **150**, (1873) 486; *Proc. Edinb. Soc.* **1880/81**, 202); WITOWSKI (*Wied. Ann.* **11**, (1880) 759). — Ist in der Formel für die Polarisation $p = A\left(1 - 10^{-\alpha\frac{q}{s}}\right)$ q = der durchgeleiteten Elektrizitätsmenge, s = der Oberfläche der Elektroden, so ist für Platinplatten in verd. (${}^1/_5$) H_2SO_4:

s(qmm)	2600	1000	400	100	25
A	1.95	2.01	2.00	2.00	2.06
α	8.450	8.331	8.348	8.375	8.437

Für verschiedene Lsgg. sind A und α: verd. H_2SO_4 2.00 u. 8.33, konz. H_2SO_4 2.50 u. 6.64, NH_3 in H_2O 1.97 u. 8.37, HCl (D. 1.194) 1.30 u. 12.90, HBr (D. 1.433) 0.942 u. 17.10, HJ (D. 1.67) 0.578 u. 26.40. BARTOLI (*N. Cimento* [3] 7, (1880) 234; *Wied. Ann. Beibl.* 4, (1880) 794). — Die Polarisation p von Platinplatten in verd. H_2SO_4 ist bei verschiedener Größe f der Platten (in Quadratlinien zu 4.8 qmm) nach LENZ (*Pogg.* **59**, (1843) 200, 407):

f	5.59	16.63	27.57	45.5	136.5	2063.0
p	24.01	17.84	16.41	16.97	14.09	14.55

Die Polarisation in verd. H_2SO_4 nimmt mit abnehmender Größe der (platinierten) Kathode sowohl wie der (blanken) Anode zu. Man kann selbst mit großer (blanker) Anode eine hohe Polarisation von 3.72 Volt erhalten, wenn man nur die Kathode sehr klein nimmt und sehr stark verd. Säure anwendet. Auch nach Platinierung der Kathode wächst die Polarisation mit abnehmender Kathodenfläche zum Teil noch erheblich. Von der Konz. der H_2SO_4 ist die Polarisation am wenigsten abhängig bei großer (blanker) Anode und großer (platinierter) Kathode (größter Unterschied 0.78 Volt), während die Abhängigkeit bei großer Anode und kleiner Kathode (1.59 Volt), kleiner Anode und großer Kathode (1.39 bzw. 3.58 Volt), kleiner Anode und kleiner Kathode (1.40 bzw. 2.91 Volt) größer ist. Zwischen 0 und 44 %ig. Säure ist die Polarisation am höchsten bei kleiner Anode und kleiner Kathode und bei großer Anode und kleiner Kathode in 0.4 %ig. Säure (p = 3.72 Volt), sowie bei kleiner Anode und kleiner Kathode in 32 %ig. Säure (p = 3.87 Volt). In mehr als 44 %ig. Säure tritt der höchste erreichbare Wert mit 5.5 Volt bei 47 % ein, wenn wenigstens die Anode sehr klein ist. [Zahlreiche Einzelheiten und Zahlenangaben im Original.] C. FROMME (*Wied. Ann.* **39**, (1890) 199).

γ) *Einfluß der Zeit.* — Mit der Zeit zeigen bei schwachen polarisierenden Kräften Platinkathoden eine Abnahme, -Anoden eine Zunahme der Polarisation; bei stärkeren Kräften wird letztere schnell konstant. Das Maximum ist bei E = 2.2 Volt erreicht, wo PtH | Fl. | Pt = 0.90 Volt, Pt | Fl. | Pto = 1.6 Volt ist; bei stärkeren Kräften (E = 7.7 Volt) nimmt der letztere Wert wieder etwas ab (0.95 Volt). Der zur Berechnung erforderliche Wert ist Zn | Fl. | Pt = 1.53 bis 1.58 Volt.

F. STREINTZ (*Wied. Ann.* **32**, (1887) 116). Das Anwachsen der Stärke des Polarisationsstroms in 5%ig. H_2SO_4 mit der Zeit läßt sich durch die Formel $i = a - be^{-ct+di}$ darstellen, wo a, b, c, d Konstanten sind (die von der Stromdichte, den polarisierten Metallen und den Elektrolyten abhängen). PEDDIE (*Proc. Edinb. Soc.* **1885/86**, 628; *Wied. Ann. Beibl.* **11**, (1887) 550). Die Aenderung der EMK. von Kombinationen Cu | $CuSO_4$ | Lsg.x | Pt mit der Zeit nach dem Eintauchen der Elektroden in Sekunden ist nach RAOULT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **2**, (1864) 350) [$\delta = 100$]:

Lsg. x	$HNO_3(^1/_5)$				$Na_2S_2O_3(^1/_5)$			$H_2SO_4(^1/_{10})$			$H_2SO_4(^1/_{10})$ mit H gesätt.				
Sekunden	6	60	180	1200	6	60	300	1	6	60	1	5	20	60	120
EMK	63	65	67	69	11	21	22	59	53	57	−31	−12	−1	+4	+9

Die in $^1/_{50}$ Sekunde erzeugte Polarisation in verd. H_2SO_4 ist 0.57, in verd. HNO_3 1.41 δ. EDLUND (*Pogg.* **85**, (1852) 209). In Ketten Zn | Pt bzw. Na | Pt in verd. H_2SO_4 ist die EMK. bei offener Kette 1.52 bzw. 2.31 δ, 3 Minuten nach Schließung 0.72 bzw. 1.33. BEETZ (*Wied. Ann.* **10**, (1880) 358). Aehnlich Zn | Pt bei offenem Element 1.41, beim stärksten Strome 0.60 (für platiniertes Pt 1.56 bzw. 0.71). NACCARI u. GUGLIELMO (*Atti di Torino* **16**, (1881); *Wied. Ann. Beibl.* **5**, (1881) 451). — Die EMK. des Pt in HCl-Lsg., die sehr kleine Mengen Cl enthält, wächst mit der Zeit zu einem Maximum; auch mit wachsendem Cl-Gehalt (bis etwa 0.62 δ). MACALUSO (*Ber. Sächs. Ges.* **1873**, 306).

Der Grad des Sinkens der Polarisation in H_2SO_4 hängt ab von der Zeit der Elektrolyse der Lsg. und von der Stromstärke. Doch erfolgt stets das Sinken zuerst sehr schnell, ist bisweilen in der ersten Minute so groß wie in den nächsten 5 Minuten, und niemals in der ersten Minute geringer als $^1/_4$ der Polarisation. J. B. HENDERSON (*Proc. Roy. Soc.* **54**, (1893) 77; *Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 83). Eine durch anodische Polarisierung mit O beladene platinierte Platinelektrode zeigt, wenn sie sich selbst überlassen wird und vollkommen in von O durchströmte H_2SO_4 taucht, ein zeitlich langsam und stetig bis zum O-Potential (+1.09 bis 1.08 Volt, gegen H im gleichen Elektrolyten) abnehmendes Potential. [Zahlen im Original.] F. FOERSTER (*Z. physik. Chem.* **69**, (1909) 270). Mit wenigen Ausnahmen ist die Depolarisationsgeschwindigkeit von Pt-Elektroden in Lsgg. von H_2SO_4, Na_2SO_4, $NaNO_3$, NaCl, Na_2CO_3, NaOH, $NaC_2H_3O_2$, NaJ, NaBr und HCl geringer als die von Hg-Elektroden. [Zahlenangaben und zahlreiche weitere Einzelheiten im Original.] K. R. KLEIN (*Wied. Ann.* **62**, (1897) 271). Abfall des Potentials einer Platinelektrode, die in demselben Elektrolyten (H_2SO_4 und KOH) anodisch polarisiert worden ist und dann nach schnellem Abspülen in eine neue Lsg. desselben Elektrolyten getaucht wird: C. FREDENHAGEN (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 426). Der zeitliche Abfall der H-Polarisation von Pt (in verd. H_2SO_4 gegen Zinkamalgam in $ZnSO_4$-Lsg.) erfolgt schnell (im Gegensatz zu Pd). SHIELDS (*Chem. N.* **65**, 195; *Wied. Ann. Beibl.* **16**, (1892) 685). Die Polarisation in verd. H_2SO_4 sinkt in 20 und 40 Minuten nach Loslösung von der Kette um 30 und 43%. PARNELL (*Phil. Mag.* [4] **39**, (1870) 52). Die Abnahme der Polarisation in verd. H_2SO_4 mit der Zeit (z) zeigen die folgenden Galvanometerausschläge nach BEETZ (*Pogg.* **79**, (1850) 106):

z Sek.	0	1	2	3	5	10	20	25	30
PtO	18.0	8.2	5.7	4.4	2.2	2.0	1.7	1.7	1.7
PtH	25.0	21.6	18.2	16.5	14.3	13.0	12.6	12.2	11.8

In der Formel für die Abnahme der Polarisation p mit der Zeit: log. nat. $\frac{P}{p} = \alpha t$ (P = Polarisation zur Zeit Null, t = Zeit) ist die „Abgleichungskonstante" α für Platinelektroden in verd. H_2SO_4 bzw. konz. HCl: 255.75 bzw. 124.05. BERNSTEIN (*Pogg.* **155**, (1875) 177). Es ist $\alpha \times 10^5$ in konz. Lsgg. von NaCl 42621, NaBr 19543, NaJ 4433, KCl 39752, KBr 17617, KJ 9638, K_2SO_4 31845, Na_2SO_4 31539, $CuSO_4$ 9230, $FeSO_4$ 8157, $MnSO_4$ 18349, $Pb(C_2H_3O_2)_2$ 4971. M. KRIEG (*Dissert.*, *Halle* **1884**; *Repert. Phys.* **21**, (1885) 805; *Wied. Ann. Beibl.* **9**, (1885) 530; **10**, (1886) 238).

δ) Einfluß der Temperatur. — Die EMK. der Polarisation steigt um etwa 1 % für eine Temp.-Steigerung von 4°. H. DRAPER (*Phil. Mag.* [5] **25**, (1888) 496). Die Polarisation von Platinplatten in verd. H_2SO_4 ist bei den Tempp. 16° 2.055, 57.5° 1.947, 94° 1.817 δ. ROBINSON (*Trans. Irish Acad.* **21**, (1848) 297). Die Verminderung der Polarisation von Pt (blank und platiniert) in verd. H_2SO_4 durch Temp.-Steigerung wurde auch gezeigt von POGGENDORFF (*Pogg.* **70**, (1847) 198); CROVA (*Ann. Chim. Phys.* [3] **68**, (1863) 433). Die Polarisation in H_2SO_4 durch stärkere Ströme nimmt beim Erwärmen der einen oder anderen Elektrode ziemlich gleich stark ab [Zahlen im Original], BEETZ (*Pogg.* **79**, (1850) 103); bei schwächeren Strömen viel stärker beim Erwärmen der mit H beladenen Elektrode. BEETZ; A. DE LA RIVE (*Recherches sur la cause de l'électr. volt.*, *Genf* **1836**; *Ann. Chim. Phys.* **39**, (1828) 297; *Pogg.* **15**, (1829) 108; **42**, (1837) 99). — Die EMK. der Polarisation (δ = 100) bei 0°, 50° und 100° ist im Smee'schen Element 55, 63 und 70, für Platinelektroden in $CuSO_4$ 166, 149 und 131, für Platinelektroden in verd. H_2SO_4 214, 187, 163. RAOULT (*Compt. rend.* **67**, (1868) 950). Für verschiedene Tempp. sind A und α in der Formel $p = A\ (1 - 10^{-\alpha \frac{q}{s}})$ [Näheres s. im Abschnitt β)] für t° = 5 : 2.5 und 6.64, = 122 : 1.667 und 9.77, = 200 : 1.111 und 15.10, = 250 : 1.009 und 15.90. BARTOLI. — Die Polarisation in HNO_3, H_2SO_4, CH_3COOH, KOH, NaOH, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $NiSO_4$, $Fe(NO_3)_3$, $Cu(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, $NaNO_3$, $Cu(C_2H_3O_2)_2$, $Ni(C_2H_3O_2)_2$, $Zn(C_2H_3O_2)_2$, $Mg(C_2H_3O_2)_2$ nimmt mit steigender Temp. ab. [Ausführliche Zahlenangaben im Original.] F. EXNER (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **103**, (1894) 859). — Die Geschwindigkeit der Depolarisation von unplatinierten Platinelektroden in verd. mit etwas A. versetzter HCl ist bei tiefen Tempp. (—88°) sehr gering. R. ABEGG (*Wied. Ann.* **62**, (1897) 253).

ε) Einfluß von Platinierung der Elektroden. — Die maximale Polarisation wurde an blanken Platinplatten zu 2.12 bis 2.33 δ, an platinierten zu 1.83 bis 1.85 δ gefunden von POGGENDORFF (*Pogg.* **70**, (1847) 177). Kräftigere Wrkg. von platinierten Platten (namentlich als Anoden) dagegen bei POGGENDORFF (*Pogg.* **61**, (1844) 595). Ein blankes Platinblech bedeckt sich als Kathode in verd. H_2SO_4 mit einem Anflug von Platinschwarz, der die Polarisation in Säure von weniger als 3 % um 0.9 Volt zu erniedrigen vermag. Reichliche Abscheidung von Schwarz aus $PtCl_4$-Lsg. vermindert die Polarisation nicht stärker, so lange nur die Konz. der H_2SO_4 klein bleibt. Dagegen ist sie in konzentrierterer Säure (mehr als 3 %) von größerer Wrkg. als die schwache freiwillige Platinierung. Die Abnahme der Polarisation durch Bedeckung der Kathode mit einer dicken Schicht Schwarz ist am größten (bis zu 0.9 Volt) in den verdünntesten Säuren und beträgt in den konzentrierteren (von 50 bis 65 %) nur 0.1 Volt. Umgekehrt vermindert Platinierung der Anode die Polarisation in den konzentrierteren Säuren stärker als in den verdünnteren. Die Polarisation eines Voltmeters mit blanken Elektroden ändert sich mit der Konz. in sehr komplizierter Weise: Maxima und Minima liegen häufig sehr nahe beieinander. Hohe Werte von etwa 3 Volt finden sich sowohl bei kleiner als bei großer Konz. Bei platinierter Kathode verschwinden die Maxima und Minima fast vollständig; die Polarisation nimmt von 2.1 Volt an mit wachsender Konz. regelmäßig bis auf 2.8 bis 2.9 Volt bei 65 % zu. Bei platinierter Anode verschwinden die Maxima und Minima bei den stark verd. Säuren nicht, doch bleibt die Polarisation bei den konz. Säuren (von 20 bis 25 % an) konstant und klein. Der regelmäßigste und von der Konz. am wenigsten abhängige Verlauf zeigt sich bei Platinierung beider Elektroden. Die einfachen Verhältnisse platinierter Elektroden und ihre kleinen Polarisationswerte zeigen blanke Elektroden auch nach erheblicher Vergrößerung ihrer Fläche nicht. Die Polarisation blanker Elektroden ändert sich etwas mit der Bereitung der H_2SO_4-Mischungen, die der platinierten nicht. Platinierte Elektroden werden stets sehr schnell bis zum Maximum polarisiert, blanke häufig erst nach ½ bis 1 Stunde. Die Polarisation nimmt im allgemeinen mit abnehmender Stromstärke ab, am meisten bei blanken Elektroden. Durch Platinierung wird

die Polarisation weniger abhängig von der Stromstärke. Die Polarisation platinierter Elektroden ist nur höchstens 0.1 Volt größer als die kleinste EMK., die an blanken Platindrähten unter dem Drucke des Knallgases von 1 Atm. neues Gas zu entwickeln vermag. [Weitere Angaben und zahlreiche Einzelheiten und Zahlenwerte im Original.] C. FROMME (*Wied. Ann.* **38**, (1889) 393; s. a. **39**, (1890) 187). Bei platinierten und bei mit Platingrau bedeckten Elektroden wächst die Polarisation mit der polarisierenden Kraft. Polierte Elektroden verhalten sich weniger regelmäßig. Zerkratzen ändert die Polarisation nicht merklich. J. ROSZKOWSKY (*Z. physik. Chem.* **15**, (1894) 267). Das Kathodenpotential von H_2SO_4 an platiniertem Pt stellt sich sehr scharf ein und bleibt bei tiefen wie hohen Stromdichten sehr konstant. Innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmende Werte werden gef., wenn unter Zutritt und wenn unter Abschluß der Anoden-Fl. gearbeitet wird. Für 0.1 Amp. auf den qcm findet sich das Potential zu 0.745 (Ueberspannung 0.071) Volt. Beim blanken mit Sand abgeriebenen Pt setzt das Kathodenpotential nur wenig höher ein als beim platinierten (bei 0.1 Amp. auf den qcm 0.760, 0.760, 0.770). Jedoch steigen die Werte dann an, zuerst schneller, später aber ziemlich gleichmäßig. Ein Maximum konnte nicht beobachtet werden. Nach 5 Stunden 1.187 Volt. Abfall auf 1.035 nach Zugabe von H_2SO_4 bis zur ursprünglichen Konz., weiteres Steigen bis zum letzten beobachteten Wert 1.280. [Weitere Angaben im Original.] J. TAFEL (*Z. physik. Chem.* 50, (1905) 708). — Die Polarisationen zwischen blanken Pt-Elektroden in J-KJ-Lsgg. sind, außer nahe dem kathodischen Grenzstrom, meist nicht mehr als einige Millivolt größer als an platiniertem Pt. [Zahlreiche Einzelheiten und Zahlenangaben in den Originalen.] E. BRUNNER (*Z. physik. Chem.* **58**, (1907) 124; **63**, (1908) 505). — Zur Erklärung der verschiedenen Polarisierbarkeit glatter und platinierter Pt-Elektroden muß außer der physikalischen Absorption auch die Oxydierbarkeit des Pt, besonders des Mohrs herangezogen werden. A. FRIESSNER (*Z. Elektrochem.* 10, 265; *C.-B.* **1904**, 1391).

ζ) *Einfluß der Konzentration des Elektrolyten.* — Bei gleicher Stromdichte ist die Polarisation in H_2SO_4 bei D. 1.055: 14.584, 1.050: 14.322, 1.015: 13.356. LENZ (*Pogg.* 59, (1843) 203, 407). Die Abhängigkeit der Polarisation in H_2SO_4 von dem Prozentgehalt der H_2SO_4 ist am verwickeltsten bei sehr kleinen Konzz., bei denen Zunahme und Abnahme mit wachsender Konz. stattfindet. Bei größeren Konzz. nimmt die Polarisation mit steigender Konz. zu (mit einer Ausnahme bei kleiner Anode). Wesentlich mitbestimmend ist auch die Größe der Elektroden [vgl. die Angaben im Abschnitt β)]; am wenigsten einfach ist das Gesetz bei kleiner Anode. Bei den kleinsten Konzz. ist die Größe der Anode von geringerem Einfluß als die der Kathode, bei größeren umgekehrt. Die äußersten Grenzen der Polarisationswerte sind bei Konzz. von 0.18 bis 65 % an großer Kathode und großer bzw. kleiner Anode 1.94 und 2.43 δ, bzw. 1.89 und 4.31 δ, an kleiner Kathode und großer bzw. kleiner Anode 1.45 und 2.98 δ bzw. 1.90 und 4.18 δ. [Zahlreiche Zahlenangaben und Einzelheiten im Original.] C. FROMME (*Wied. Ann.* **33**, (1888) 124). Die Polarisation beträgt in ganz konz. H_2SO_4 1.2 bis 1.3 Volt, nimmt dann ab bis 0.7 bis 0.8 bei $SO_3,2H_2O$, steigt plötzlich auf 1.4 Volt bei SO_3,6 bis 7 H_2O und nimmt bei weiterer Verd. wieder langsam ab. F. BOUTY (*Compt. rend.* **108**, 393; *C.-B.* 1889 I, 362). Die Polarisation wird durch Aenderung der Konz. der verd. H_2SO_4 nur wenig geändert. [Zahlen im Original.] GAUGAIN (*Compt. rend.* 65, (1867) 462). Sie wird durch Zusatz von Glycerin zum W. vermehrt. BARTOLI (*Rivista scientific. industr.* **1878**, *21. Mai; Wied. Ann. Beibl.* 2, (1878) 566).

c) *Polarisationskapazität.* — Anfangskapazität der Polarisation in H_2SO_4, $CuSO_4$,$ZnSO_4$,NaCl,KJ = 1, Na_2SO_4 0.6, $NiCl_2$ 1.1, $Cu(NO_3)_2$ 1.01, H_2SO_4

verd. + $^2/_{10000}$ CrO_3 1.33, verd. H_2SO_4 + $^2/_{10000}$ $KMnO_4$ 1.28, NaOH und KOH 1.50, verd. HCl 0.75, konz. HCl 1.19, BLONDLOT (*Compt. rend.* **89**, (1879) 148; *Thèse No. 460, Paris* 1881; *Wied. Ann. Beibl.* **3**, (1879) 805; **5**, (1881) 532); eines Voltameters mit 2 gleichen Platinelektroden, die lange Zeit in verd. ($^1/_6$) H_2SO_4 getaucht sind: 0.0388 Mikrofarad, für eine frisch ausgeglühte Elektrode 0.1554, BLONDLOT (vgl. hierzu auch die Verss. von SOKOLOFF (*J. russ. phys. Ges.* **19**, (1887); *Wied. Ann. Beibl.* **13**, (1889) 402); 0.129 Mikrofarad. F. KOHLRAUSCH (*Nachr. Götting.* 1872, 453; *Pogg.* **148**, (1873) 143). Zwei Platinplatten von je 6.45 qcm Oberfläche nehmen bei den polarisierenden EMKK. E (Volt) nach VARLEY (*Phil. Trans.* **161**, (1872) 129) die folgenden Kapazitäten C (Mikrofarad) an:

E	0.2	0.4	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
C	175	210	385	408	467	484	542

— Die Polarisationskapazität des blanken Pt nimmt beim Stehen mit der Zeit ziemlich stark ab; auch nach Erhitzen des Elektrolyten. (Durch elektrolytisch entwickelten H bzw. O wird der frühere Wert wieder erreicht.) Sie ist von der Schwingungsdauer unabhängig, während sie für polarisierte Elektroden mit wachsender Schwingungsdauer abnimmt, wie bei platiniertem Platin. P. SCHÖNHERR (*Ann. Phys.* [4] **6**, 116; *C.-B.* **1901** II, 675). Die große Polarisationskapazität des Mohrs ist nicht eine Folge der großen Oberfläche, sondern einer schnellen Beförderung des H von den Stellen der Abscheidung in das Innere der Elektrode. E. WARBURG (*Ann. Phys.* [4] **6**, 125; *C.-B.* **1901** II, 675). Daß eine platinierte, zumal eine mit Platinschwarz überzogene Platinelektrode eine viel größere Polarisationskapazität zeigt als eine glatte, wurde auch gef. von F. KOHLRAUSCH (*a. a. O.*; *Pogg. Jubelband* (1874) 299); W. WIEN (*Wied. Ann.* **58**, (1896) 37; *Ann. Phys.* [4] **8**, (1902) 380); SCOTT (*Wied. Ann.* **67**, (1899) 388). — Ueber die Polarisationskapazität des Pt mit H und mit O, Cl, Br, J vgl. a. F. KRÜGER (*Dissert., Greifswald* **1889**; *Wied. Ann. Beibl.* **14**, (1890) 638). S. a. KRÜGER (*Z. physik. Chem.* **45**, (1903) 70).

d) *Verschiedenes.* — Die Polarisation einer Platinelektrode in schwach saurem W. durch O ist bei schwachen keine sichtbare Zers. hervorrufenden Strömen größer als durch Wasserstoff. KOCH (*Wied. Ann.* **8**, (1879) 97). — Der Widerstand eines Voltameters mit größeren Platinplatten in verd. Säure wird durch die Polarisation kaum geändert. COHN (*Wied. Ann.* **13**, (1881) 665). — Polarisation in einer mit verd. H_2SO_4 gefüllten Zers.-Zelle mit platinierten Elektroden bei Anwendung einer dünnen Scheidewand aus Pt zwischen beiden Elektroden: L. ARONS (*Wied. Ann.* **46**, (1892) 169; **58**, (1896) 680). S. hierzu J. DANIEL (*Wied. Ann.* **49**, (1893) 281; *Phil. Mag.* [5] **37**, (1894) 185, 288) und ferner [Kritik der vorhergehenden Arbeiten] H. LUGGIN (*Wied. Ann.* **56**, (1895) 347; **57**, (1896) 700); K. OCHS (*Z. Elektrochem.* **2**, (1895/96) 398); W. NERNST u. A. M. SCOTT (*Wied. Ann.* **63**, (1897) 388). — Einfluß von Pt auf die Zersetzungsspannung von Depolarisatoren: E. MÜLLER (*Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 31). Acetylen übt an Kathoden aus platiniertem Pt die Funktionen eines Depolarisators aus. An Pt wird durch Einleiten von Acetylen und andern Gasen eine Erhöhung des Entladungspotentials von H bewirkt. [Einzelheiten im Original.] J. BILLITZER (*Ber. Wien. Akad.* [II^b] **110**, (1901) 1238). Wrkg. von Depolarisatoren an Platinelektroden auch bei F. WEIGERT (*Z. physik. Chem.* **60**, 513; *C.-B.* **1907** II, 1723). — Die EMK. der Polarisation einer mit elektrolytisch entwickeltem H beladenen Platinplatte in mit H gesättigter HCl gegen eine von Gas freie Platte beträgt 0.94 δ, während die EMK. für mit gewöhnlichem H bedecktes Pt 0.68 δ ist. Mit der Zeit wird ein Maximum erreicht. Die Temp. ist bei starken polarisierenden Strömen ohne Einfluß, bei schwachen vermindert ihr Steigen die Polarisation. Zur Erreichung des Maximums muß die Platinplatte mit H gesättigt sein. Der elektrolytische H geht in den Zustand des gewöhnlichen umso schneller über, je konzentrierter die Lsg. ist. Die Polarisation von mit elektrolytischem Cl (aus HCl entwickeltem) beladenem Pt ist größer als die von mit gewöhnlichem Cl beladenem und nähert sich langsam einem Maximum. Die EMKK. zwischen reinem und mit gewöhnlichem bzw. elektrolytischem Cl

beladenem Pt verhalten sich wie 1 : 1.7. [Weitere Angaben, auch Einfluß der Temp., im Original.] D. MACALUSO (*Ber. Sächs. Ges.* **1873**, 306; *J. prakt. Chem.* [2] **9**. (1874) 225; *J. Chem. Soc.* **27**, (1874) 1044). — Die Empfindlichkeit einer durch eine äußere EMK. polarisierten feinen Platinelektrode in H_2SO_4 gegenüber elektrischen Wellen zeigt sich in einer Vermehrung der Stromstärke und Verminderung der Spannung. [Einzelheiten, auch über galvanische Elemente mit Platinspitzenelektrode, siehe im Original.] V. ROTHMUND u. A. LESSING (*Ann. Phys.* [4] **15**, 193; *C.-B.* **1904** II, 1185). Die bei der Elektrolyse von verd. H_2SO_4 mit Pt-Anoden aus diesen gelösten Mengen Pt genügen, um die mit „Depression des Kathodenpotentials" bezeichneten Erscheinungen, die unter Umständen zu plötzlichen Versetzungen der Potentiale während der Elektrolyse führen, hervorzurufen. Die Empfindlichkeiten der einzelnen Metalle gegen das Pt sind verschieden; bei Ag genügt weniger als 0.0001 mg Pt, um die Depression an 10 qcm Kathodenfläche hervorzurufen. Das anodisch aufgelöste Pt wird, wenn es Depression erzeugt, auf den Elektroden niederschlagen, kann aber von ihnen in einen „latenten" Zustand gebracht und unter Umständen später wieder wirksam werden. Diese depressionserregende Wrkg. des Pt besteht nicht in einer Verwandlung der Metallkathode in eine „Platinkathode", sondern ist mit einer anderweitigen chemischen Aenderung der Oberfläche verbunden, also wahrscheinlich katalytischer Natur. [Einzelheiten im Original.] J. TAFEL u. B. EMMERT (*Z. physik. Chem.* **52**, (1905) 372). — Mit den Oxyden des Co, Ni und Fe überzogenes Pt kann bei anodischer Polarisation in NaOH ein analoges Verhalten zeigen wie die Metalle Co, Ni und Fe unter den gleichen Bedingungen. [Einzelheiten im Original.] E. MÜLLER u. F. SPITZER (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 353). — Verss. über die anodische Stromabdrosselung zeigen die Wirksamkeit von Pt in verd. KOH, während es in verd. H_2SO_4 unwirksam bleibt. W. WINTER (*Physikal. Z.* **14**, (1913) 828). In einer Zelle Cu | $CuSO_4$-Lsg. | Pt tritt beim Durchleiten eines Stromes eine elektromotorische Gegenkraft von 0.02 bis 0.04 Volt auf, obgleich die chemische Arbeit an beiden Polen sich zu kompensieren scheint. N. PILTSCHIKOFF (*Compt. rend.* **108**, 898; *C.-B.* **1889** II, 11). Ein stromfreies Element Cu | H_2SO_4 | Pt erlaubt den Durchgang kontinuierlicher Ströme von niederer EMK. nur in einer Richtung, da durch Polarisation eine Gegen-EMK. erzeugt wird, deren Intensität von der Richtung der zugeführten EMK. abhängt. [Näheres im Original.] „Gleichrichter" für höhere EMK. können durch Vereinigung einer Anzahl solcher Elemente zu Batterien hergestellt werden. W. L. HILDBURGH (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, 300; *C.-B.* **1900** I, 75). Obiges Element eignet sich auch vorzüglich für Leitfähigkeitsbestimmungen. J. L. R. MORGAN u. HILDBURGH (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, 304; *C.-B.* **1900** II, 76). Auch das Element Al | H_2SO_4 | Pt wirkt (wenn Al als Anode dient und sich dabei mit einer Oxydschicht bedeckt) als Gleichrichter bis 26 Volt. Durch ein Element Cr | H_2SO_4(10 %ig) | Pt geht, wenn (nach Elektrolyse mit Pt als Anode) Cr Anode wird, kein Strom, bis eine Spannung von 75 Volt erreicht ist. Dann hält Pt als Anode den Strom auf, wiederum bis zur Erreichung von 75 Volt. MORGAN u. W. A. DUFF (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, 331; *C.-B.* **1900** II, 362). — Pt bleibt in Drahtform bei gewöhnlicher Temp. in O elektrisch indifferent, wird aber bei Rotglut polarisiert. MEISSNER (*Unters. über den Sauerstoff, Hannover* **1863**, 261). Wird von Ozon kräftig negativ polarisiert. SCHÖNBEIN bei BODLÄNDER (*Ueb. langsame Verbrennung, Stuttgart* **1899**, 444). Dies geschieht durch Haften von Ozon am Pt. In H wird die Polarisation positiv und verschwindet beim Erhitzen völlig. MEISSNER (*a. a. O.*, 186). — Polarisation an Pt-Elektroden in KJ-Lsg. (mit KJ getränktes Fließpapier) bei E. DU BOIS-REYMOND (*Ber. Berl. Akad.* **1**, (1861) 1110). — Polarisation von Platinelektroden auf Kieselgesteinen oder in der Erde: DU MONCEL (*Compt. rend.* **82**, (1876) 1022, 1366; **83**, (1876) 17, 182, 307, 501); DUFOUR (*Arch. phys. nat.* [2] **26**, (1866) 35). — Arbeiten, älteren Datums, polemischer Natur und allgemeineren Inhalts: A. DE LA RIVE (*Pogg.* **15**, (1829) 122); C. MATTEUCCI (*Bibl. univ.* [2] **17**, (1838) 378; *Phil. Mag.* [3] **13**, (1838) 469); SCHÖNBEIN (*Pogg.* **47**, (1839) 101); POGGENDORFF (*Pogg.* **52**, (1841) 497); LENZ (*Pogg.* **59**, (1843) 203, 407); F. EXNER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **77**, (1878) 231; *Anz. Wien. Akad.* **15**, (1878) 46; *Wied. Ann.* **7**, (1878) 388; *Phil. Mag.*

[5] 5, (1878) 400); BARTOLI (*N. Cimento* [3] 6, (1880) 153; *Wied. Ann. Beibl.* 4, (1880) 140); BEETZ (*Wied. Ann.* 10, (1880) 367); EXNER (*Wied. Ann.* 12, (1881) 280); BEETZ (*Wied. Ann.* 12, (1881) 290); FROMME (*Wied. Ann.* 18, (1883) 552; 19, (1883) 86, 300; 29, (1886) 497; 30, (1887) 503); F. STREINTZ (*Ber. Wien. Akad.* [II] 96, (1887) 846; *Wied. Ann.* 33, (1888) 465); M. LE BLANC (*Z. physik. Chem.* 8, 299; 12, 333; *C.-B.* 1891 II, 739; 1893 II, 1046); E. MÜLLER (*Studien über kathod. Polarisation u. Depolarisation, Habilitationsschrift, Dresden* 1901; *Z. anorg. Chem.* 26, 1; *C.-B.* 1901 I, 353).

D. *Uebergangswiderstand.* — An blanken Platinanoden treten in bestleitender H_2SO_4 bedeutende Uebergangswiderstände auf (bei Stromdichten von 0.01 bis 0.02 Amp. fast 3 Ohm auf den qcm Elektrodenfläche), die mit steigenden Stromdichten abnehmen, indem wohl durch die heftigere Gasentwicklung die isolierende Zwischenschicht zerrissen wird. An den Kathoden werden maximal halb so große (höchstens 1.6 Ohm/qcm) beobachtet. F. KAUFLER u. C. HERZOG (*Ber.* 42, (1909) 3861). Die Uebergangswiderstände von Pt in H_2SO_4 nehmen von 1%ig. bis 42%ig. bei 0.5 mm bzw. 3 mm bzw. 5 mm dicken Spitzen von 716 bis 49.6 bzw. 174 bis 12 bzw. 115 bis 8 Ohm ab. WÜLLNER u. KOCH (*Wied. Ann.* 45, (1892) 476). In der Kombination Pt (Platte) | konz. H_2SO_4 | Pt (Draht) wird die Leitung schlechter oder unterbrochen, wenn der Draht Anode ist. Hört bei gewisser Stromdichte der Strom zwischen zwei Platinplatten auf, so tritt er entsprechend wieder auf, wenn man die Anode (aber nicht die Kathode) durch eine frische Platte ersetzt. HALDANE GEE u. HOLDEN (*Phil. Mag.* [5] 26, (1888) 126; *Wied. Ann. Beibl.* 13, (1889) 29). S. a. POGGENDORFF (*Pogg.* 52, (1841) 497); R. RUER (*Z. Elektrochem.* 14, (1908) 313); O. TROJE (*Beitrag zur Analyse des Uebergangswiderstandes, Dissert., Königsberg* 1889, 41).

E. *Passivität.* — Pt wird durch starke Oxydationsmittel und durch anodische Polarisation chemisch an seiner Oberfläche verändert. Die dabei auftretende feste Verb. des Pt macht J aus saurer Jodstärke-Lsg. frei. Reste von ihr sind noch nachweisbar, wenn das passive Potential in das Potential Pt | Platiniionen übergegangen ist. F. HABER (*Z. anorg. Chem.* 51, (1906) 368). Die Unlöslichkeit von Pt wird auf Passivität zurückgeführt von F. FOERSTER (*Handb. angew. physik. Chemie, Leipzig* 1905, I, 221). S. a. SCHULZE (*Ann. Phys.* [4] 26, (1908) 391). Die Passivierung einer Platinelektrode in HCl ist durch eine Oberflächenänderung des Pt, nicht durch die Aenderung der Lsg. bestimmt. Es werden drei verschiedene Zustände der Oberfläche angenommen. Die Passivierung, mit der die Entstehung des horizontalen Teils der Zersetzungsspannungskurve ursächlich verbunden ist, beruht wahrscheinlich auf der B. einer Pt-O-Verb. Sie ist nicht an die Anwesenheit von Cl-Ionen gebunden: beginnt in sauren Lsgg. bei etwa 1.9 Volt (H_2SO_4); verschwindet bei Stromunterbrechung fast augenblicklich, ebenso bei etwa 1.60 Volt. In H_2SO_4 tritt die Passivierung nicht momentan auf. [Einzelheiten im Original.] R. LUTHER u. F. J. BRISLEE (*Z. physik. Chem.* 45, (1903) 233). — Platinelektroden sind in alkal. $K_4Fe(CN)_6$-$K_3Fe(CN)_6$-Lsg. nicht polarisierbar, C. FREDENHAGEN (*Z. anorg. Chem.* 29, (1902) 396); weder anodisch noch kathodisch nennenswert polarisierbar. Das Pt spielt die Rolle eines Katalysators, der den an und für sich langsameren Oxydationsprozeß durch die intermediäre B. eines Platinoxyds beschleunigt. G. JUST (*Z. physik. Chem.* 63, (1908) 522, 526). In dieser alkal. und auch in neutraler Lsg. ist wahrscheinlich die Passivität auf die Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit der Kationen-B. durch Beladung der Anode mit O zurückzuführen. [Einzelheiten im Original.] G. GRUBE (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 211). — Durch Berührung mit Pt wird in Bi ein passiver Zustand hervorgerufen. T. ANDREWS (*Phil. Mag.* 12, (1838) 305; *Pogg.* 45, (1838) 121). — Einw. von Pt auf die Passivität des Zinns: W. HELDT (*J. prakt. Chem.* 90, (1863) 260). Fe wird durch einen Platindraht passiv gemacht. L. SCHÖNN (*Pogg. Ergänzungsbd.* 5, 319; *J. B.* 1871, 124). Die Entpassivierung von Cr-Fe-Legierungen kann durch Einhüllen in ein Platindrahtnetz verhindert, die Passivierung durch Berühren mit einem Platindraht wieder hergestellt werden. PH. MONNARTZ (*Metall.* 8, 193; *C.-B.* 1911 I, 1801). — Ueber die Passivität des Pt s. a. E. GRAVE (*Z. physik. Chem.* 77, 513; *C.-B.* 1911 II, 1416) und die Angaben von BENNEWITZ im Abschnitt B.

F. *Oxydtheorie der Platinanode.* — Die anodische B. einer braunen Oxydschicht auf Pt wurde schon beobachtet von W. Beetz (*Wied. Ann.* **5**, 1; *Phil. Mag.* [5] **7**, 1; *J. B.* 1878, 138); bei der Elektrolyse von $PtCl_4$-Lsg. auch von F. Kohlrausch (*Wied. Ann.* **63**, (1897) 423). Auf Platinanoden in H_2SO_4 ruft anodischer Gleichstrom eine rein chemische Oxydationswirkung hervor. R. Ruer (*Z. physik. Chem.* **44**, (1903) 81; *Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 236). — Wahrscheinlich mißt man in der Grove-schen Kette die EMK. der H-Elektrode gegen ein Oxyd des Pt und nicht gegen eine wahre O-Elektrode. [S. a. das Original.] W. Nernst u. H. von Wartenberg (*Z. physik. Chem.* **56**, (1906) 546). An der positiven Elektrode der Grove'schen Kette entsteht eine elektromotorisch wirksame Pt-O-Verb. freiwillig. F. Haber (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 358). Vgl. zu dieser Ansicht auch Haber u. Brunner (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 710); Haber (*Thermodynamik techn. Gasrkk.* **1905**, 161); Haber (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 416). Das direkt gemessene Potential der O-Elektrode ist nicht das reversible Potential des O, sondern das eines Platinoxyds. E. P. Schoch (*J. Phys. Chem.* **14**, 665; *C.-B.* **1910** II, 1353). Die B. von Oxyden des Pt an der O-Elektrode ruft die Verschiedenheiten der EMK. einer Knallgaskette mit Pt-Elektroden hervor. [Zahlen im Original.] H. Hauser (*Zur Oxydtheorie der Knallgaskette, Dissert., Zürich* **1906**); R. Lorenz u. Hauser (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 81). — Der auf Pt in H_2SO_4 von geeigneter Konz. durch anodische Beladung erzeugte Ueberzug ist ein Peroxyd. Denn: Er leitet gut. Ist bei gewöhnlicher Temp. selbst in 50%ig. H_2SO_4 unl., löst sich aber schon in verd. bei Ggw. eines Reduktionsmittels. Durch Potentialmessungen kann der Ueberzug, wenigstens unter gewöhnlichen Umständen, nicht nachgewiesen werden. Gegen die Annahme eines Peroxyds spricht, daß ein sichtbarer Ueberzug bei 50%ig. und 66%ig. H_2SO_4 nicht mehr entsteht. [Einzelheiten im Original.] R. Ruer (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 314). Falls anodische Beladung auch in konzentrierterer H_2SO_4 eine Oxydhaut erzeugt, ist diese jedenfalls verschieden von dem in verdünnterer Säure entstehenden sichtbaren Ueberzug. [Einzelheiten im Original.] Ruer (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 633). — Bei anodischer Entw. von O (in H_2SO_4) entsteht an platiniertem Pt (analog NiO_2) ein primäres Oxyd, PtO_x, das mit dem fein verteilten Metall eine homogene Phase nach Art einer Lsg. bildet. Es zers. sich dann (wie NiO_2) freiwillig unter Freigabe eines Teils seines O und unter Zurücklassung eines beständigen Oxyds und bestimmt, so lange es anwesend ist, das elektromotorische Verhalten der Elektrode, deren stetiger zeitlicher Potentialrückgang durch die stetige Konz.-Verminderung des PtO_x verursacht wird. Das Oxyd zerfällt viel träger als das analoge Prod. des Ir. Das bei der anodischen Entw. von O an glattem Pt erreichte hohe Potential rührt wohl daher, daß die Anode oberflächlich mit dem gebildeten primären Platinoxyd gesättigt und bedeckt ist. [Näheres im Original.] F. Foerster (*Z. physik. Chem.* **69**, (1909) 270, 271). — Pt wird als Anode in verd. H_2SO_4, HNO_3, NaOH (sehr schwach), H_3PO_4, HCl durch Gleichstrom oberflächlich oxydiert unter B. geringer, aber noch deutlich durch Wägung oder kolorimetrisch nachweisbarer Mengen eines dunkelbraunen Platinoxyds. Dieses verschwindet beim Erhitzen auf dunkle Rotglut, ist ll. in HCl bei Ggw. von KJ, langsam l. in H_2SO_4 bei Ggw. eines Reduktionsmittels (wie A., SO_2), sowie in h. konz. HCl; unl. in HNO_3. Ein Gehalt an Ir hat keinen, die Stromdichte (3.2 bis 4.8 Amp./qdm) nur sekundären, die Beschaffenheit der Oberfläche den meisten Einfluß auf die B. des Oxyds. C. Marie (*J. Chim. Phys.* **6**, 596; *C.-B.* **1908** II, 1498). — Der chemische Vorgang, der sich beim Laden und Entladen von Platinanoden (Pt-O-Elektroden) vollzieht, läßt sich durch Identifizierung der Polarisationsentladepunkte mit den EMKK. der Platinoxyde und -Hydroxyde erkennen. Die Anode durchläuft eine ganze Reihe von Oxydations- und Hydratationsstufen des Pt. Durch Gegenüberstellung der von R. Lorenz u. E. Lauber (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 206) gef. Polarisationsentladepunkte (a) mit den von Lorenz u. Spielmann gef. EMKK. der Platinoxyde und -Hydroxyde (b) erhält man:

a	1.3	1.05	0.97 (?)	0.94		0.74
b				0.93	0.86	0.74
Verb.				$PtO_2,4H_2O$	$PtO_2,3H_2O$	$PtO_2,2H_2O$

a	0.64	0.57	0.43		0.27	0.12	0.05	0.008
b	0.63	0.53	0.45	0.34	0.25	0.15	0.05	
Verb.	[PtO_2,H_2O]?	[PtO_2]?	$PtO,2H_2O$	[PtO,H_2O]?	[PtO]?	[$PtSO_4$]?	[Pt]?	

Lorenz u. P. E. Spielmann (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 354). Auch bei höheren Potentialen (bis etwa 2 Volt) werden die Vorgänge an den Anoden auf die B. höherer Platinoxyde zurückzuführen sein. R. Lorenz (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 666). S. hierzu L. Wöhler (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 773); Wöhler u. F. Martin (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 792). — Das Gleichgewichtspotential von PtO_2 in 2n. H_2SO_4 steigt mit der Zeit und erreicht für $PtO_2,4H_2O$ $\varepsilon_h = +1.06$ Volt, für $PtO_2,2H_2O$ $+1.04$ Volt. Im letzteren Falle geht es nach Durchschreiten eines Maximums herab. Der richtige Wert für PtO gegen 2n. H_2SO_4 liegt wahrscheinlich in der Nähe von $\varepsilon_h = +0.9$ Volt. Das Potential von frisch bereitetem PtO_3 in 2n. H_2SO_4 liegt in der Nähe von $\varepsilon_h = +1.5$ Volt. Eine damit überzogene Elektrode geht in ihrem Potential stetig herab, während sie O entwickelt. Den gleichen Verlauf zeigt eine in 2n. H_2SO_4 anodisch polarisierte Elektrode aus PtO_2. Nach anodischer Polarisation von PtO zeigt dieses anfangs höhere Potentiale als PtO_2. Sie sinken dann stetig, ohne bei dem Gleichgewichtspotential des reinen PtO_2 einen Haltepunkt aufzuweisen. Ebenso fallen die Selbstpotentiale einer in 2n. H_2SO_4 anodisch polarisierten platinierten Platinelektrode stetig von $+1.5$ bis 1.05 Volt und weisen bei $+1.23$, $+1.15$ oder $+1.08$ Volt keinen Haltepunkt auf. Die stark positiven Potentiale anodisch polarisierter platinierter Platinelektroden werden durch PtO_3 verursacht. Die anodische Entw. von O an platinierten Platinelektroden wird, soweit sie unterhalb 1.6 Volt erfolgt, durch B. und Zerfall von PtO_3 vermittelt. Die bei der Selbstentladung anodisch polarisierter platinierter Platinelektroden beobachteten Potentiale entsprechen stetig in einander übergehenden festen Lsgg. von PtO_3 in PtO_2 bzw. PtO_2 in PtO. PtO_3- wie PtO_2-Elektroden werden durch H_2O_2 entladen, und zwar umso schneller und weiter, je konzentrierter die Lsg. des H_2O_2 ist. Die anodische Entw. von O bei edleren Potentialen als 1.6 Volt läßt die Vermittlung eines noch höheren Platinoxyds, vielleicht PtO_4, vermuten. [Ausführliche Einzelheiten im Original.] G. Grube (*Z. Elektrochem.* **16**, (1910) 632). — Zwei gesonderte Mengen von Platinmohr als Elektroden in verd. H_2SO_4 absorbieren die bei der Elektrolyse entwickelten Gase O und H. Nach Entfernung der primären Batterie vereinigen sich die Gase wieder zu W. und liefern dadurch einen nicht unerheblichen Strom. [Näheres im Original.] L. Cailletet u. E. Collardeau (*Compt. rend.* **119**, (1894) 830; *Ber.* **28**, (1895) 266 Ref.). Die B. dieser „Akkumulatoren" ist der B. von Verbb. von Pt mit O und mit H, und nicht dem Vorhandensein kondensierter Gase zuzuschreiben. M. Berthelot (*Compt. rend.* **119**, (1894) 834; *Ber.* **28**, (1895) Ref. 267). Ueber den O-H-Akkumulator s. a. H. N. Warren (*Chem. N.* **71**, 309; *C.-B.* **1895** II, 329); R. C. Böttger (*Polyt. Notizbl.* **34**, 39; *C.-B.* **1879**, 241),

Die bei der Elektrolyse von HCl auf der Platinanode entstehende Oxydschicht wird durch ein an der Anode gebildetes Oxydationsmittel (wohl HClO, nach $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + H^{\cdot} + Cl'$) erzeugt. G. Pfleiderer (*Z. physik. Chem.* **68**, (1910) 62). — Läßt man auf die braun gefärbte Anode eine mit HCl angesäuerte Lsg. von KJ einwirken, so wird die Lsg. stark rot gefärbt. (Sehr empfindliche Rk.; auch für Schätzung der Menge des Platinoxyds.) Die Menge des gelösten Pt beträgt nach 12-stündiger Elektrolyse einer angesäuerten Lsg. von $PtCl_4$ mit 2 Amp. etwa 0.1 bis 0.8 mg. Das blaue Oxydhäutchen ist unl. in HNO_3, und in HCl nur l. bei Ggw. von KJ. Beim Glühen verschwindet es. Es handelt sich wahrscheinlich um ein Peroxyd, da sich in der KJ-Lsg. nach der Behandlung der Anode mit jener die Ggw. von freiem J nachweisen läßt.

C. Marie (*Compt. rend.* **145**, 117; *C.-B.* **1907** II, 1395). — Die B. eines Oxyds von Pt an der Anode beobachtete bei der Best. von Zn aus Natriumzinkatlösung Frary (*Z. angew. Chem.* **20**, (1907) 2247). — Die Kapazität von Platinelektroden scheint durch eine Oxydhaut bedingt zu sein. C. Mc Cheyne Gordon u. F. E. Clark (*Z. Elektrochem.* **12**, 769; *C.-B.* **1906** II, 1677). — Die Beladung des Pt mit elektrolytischem O und H verändert das optische Verhalten der Elektroden nicht, Lippmann (*J. Phys.* **10**, (1881) 202; *Wied. Ann. Beibl.* **5**, (1881) 531); wohl aber die Reibung gegen andere Körper. Edison bei G. Wiedemann (*Elektricität* **1894**, II, 540). S. a. K. R. Koch (*Wied. Ann.* **8**, (1879) 92; **42**, (1891) 77); Krouchkoll (*Compt. rend.* **45**, (1882) 177); Waitz (*Wied. Ann.* **20**, (1883) 285); Arons (*Wied. Ann.* **41**, (1890) 473). — Pt läßt sich anodisch elektrolytisch nicht oxydieren. Rundspaden (*Ann.* **151**, (1869) 306); Hampe (*Chem. Ztg.* **14**, (1891) 1778).

G. *Auflockerung von Platinelektroden durch Gleichstrom-Elektrolyse.* — [Ueber die durch Wechselstrom s. den Abschnitt M, b).] — Im Knallgasvoltameter mit KOH bedecken sich die Elektroden allmählich mit fein verteiltem Pt, das dann von den Gasblasen abgerissen wird und sich am Boden ansammelt. Auch bei Elektrolyse in HCl werden blanke Platinkathoden allmählich blind und selbst rauh nnd nehmen an Gew ab. Bei der elektrolytischen Gewinnung von Hypochlorit bedeckt sich Platindraht schon bei $D_{K, qcm} = 5$ bis 10 Amp. mit Platinschwarz. Der Vorgang ist von einer Gew.-Abnahme begleitet und folglich durch Ueberführung des Pt von der Anode zur Kathode nicht erklärbar. F. Haber (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 447). Pt zerstäubt als Kathode [in Aetzalkali-Lsgg., G. Bredig u. Haber (*Ber.* **31**, (1898) 2745)] nicht, lockert sich aber auf, viel mehr in Säuren als in Alkalien. Das abgeladene Na dringt viel schwerer in das Pt ein als der bewegliche H. (Beobachtungen der Auflockerung, aber falsche Deutung z. B. bei Sokolow (*Wied. Ann.* **58**, (1896) 209).) Haber (*Z. Elektrochem.* **8**, (1902) 550); M. Sack (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1901) 351). — Erhält als Anode (von 0.005 bis 0.015 mm Dicke) bei der Elektrolyse von $CaCl_2$-Lsg. feine Risse und Poren, während eine Legierung von Pt mit 10 % Ir sich beständig erweist. P. Schoop (*Z. Elektrochem.* **2**, 209; *C.-B.* **1895** II, 581).

H. *Elektrolytisches Lösen von Platinelektroden.* — Bei der elektrolytischen Abscheidung von Ni aus ammoniakalischer, von N_2O_3 befreiter Nitrat-Lsg. werden Pt-Anoden, sobald sie nicht mehr von einer schützenden Schicht von NiO bedeckt sind, stark angegriffen. A. Thiel (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 208). — Gleichstrom löst bei der Elektrolyse verd. H_2SO_4 mit verhältnismäßig niederen anodischen Stromdichten Pt in chemisch nachweisbarer Menge aus der Anode auf [Einzelheiten im Original], J. Tafel u. B. Emmert (*Z. physik. Chem.* **52**, (1905) 372); unterhalb 1.66 Volt in merklichen Mengen. Nach mehrtägiger Elektrolyse mit 1.5×10^{-7} Amp./qcm waren etwa $^1/_{20}$ bis $^1/_4$ mg in Lsg. gegangen. Die aufgelöste Menge wächst, je öfter die Elektrode gebraucht wird. G. Senter (*Trans. Faraday Soc.* **2**, 1; *C.-B.* **1907** I, 1304). — Pt ist im Zustand feiner Verteilung als Anode bei der Elektrolyse in Cl bildenden Bädern leicht löslich. Wm. H. Wahl (*J. Franklin Inst.* [3] **100**, (1890) 66; *Chem. N.* **62**, (1890) 33, 40). Als Elektrode (1 bis 2 Amp./qcm) wird Pt in HCl bis zur Konz. 30 % einschließlich bei Zimmertemp. nicht verändert, in 36 %ig. HCl aber merklich angegriffen (10 %ig. bzw. 20 %ig. Platiniridium bleibt fast bzw. gänzlich unangegriffen). Nahe der Siedehitze greift 11 %ige HCl ebenso stark an wie 36 %ige in der Kälte. 8 %ige sd. HCl wirkt nicht. [Ausführliche Zahlenangaben im Original.] Haber (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 445). Löst sich als Kathode bei der Elektrolyse von HCl nach vorhergegangener mechanischer (durch das in der Lsg. befindliche Cl bewirkter) Zerstörung; wird anodisch bei hoher Stromdichte schwerer als bei niederer angegriffen. [Zahlen und Einzelheiten im Original.] F. Bran (*Z. Elektrochem.* **8**, (1902) 197). Mit Zn oder Alkaliformiat reduziertes Pt löst sich im Anodenraum eines Elektrolysierapparats [Näheres im Original] in konz. HCl bei 8 bis

10 Amp. und etwa 120 Volt unter B. von H_2PtCl_6. Durch 8 Amp. werden in 1½ Stunden 64 g Pt, nahezu die theoretische Menge, gelöst. H. C. P. WEBER (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 29; *C.-B.* **1908** I, 925). Modifikationen der Apparatur und Arbeitsweise (zwecks Darst. von H_2PtCl_6 für At.-Gew.-Bestt.) bei E. H. ARCHIBALD (*Proc. Edinb. Soc.* **29**, (1908/09); *Z. anorg. Chem.* **66**, (1910) 179); F. SCHULZ (*Ueber das Atomgew. des Platins, Dissert., Erlangen,* **1912**, 41). Beim Schließen der Kette Platinmohr (an glattem Pt) | n. HCl Pt | Cl geht das Mohr vierwertig in Lsg. bei 168 Milliamp./qdm und bei einem Potentiale von —0.950 Volt unter B. von $PtCl_4$, wobei die gebildete Menge des Salzes äq. der gelieferten Strommenge ist. Dasselbe erfolgt bei anodischer Polarisierung des Mohrs in n. HCl mit —0.950 Volt. Das Gleichgewichtspotential Pt | 2 n. HCl mit 0.2 g H_2PtCl_6 ist ε_h = —0.74 Volt. A. NOBIS (*Die Wasserstoff-Chlorkette, Dissert., Dresden* [*Leipzig*] **1909**, 102). — Bei der elektrolytischen Fällung von Sn aus der Lsg. in $(NH_4)_2S$ kann Pt anodisch gelöst und an der Kathode abgeschieden werden. W. KLAPPROTH (*Dissert., Hannover* **1901**, 13); H. OST u. KLAPPROTH (*Z. angew. Chem.* **1901**, 817). Platinelektroden lösen sich bei der Elektrolyse von Na_2S und NaHS unter B. von Natriumthioplatinat. F. W. DURKEE (*Am. Chem. J.* **18**, (1896) 525). Pt löst sich bei der Elektrolyse von Antimonsulfid an der Kathode, nicht aber an der Anode. W. SCHULTE (*Metall.* **6**, 214; *C.-B.* **1909** I, 1741). — Das Lösen erfolgt bei Ggw. von KCN auch in Lsg. von Na_2S (bei der Fällung von Sb), nicht aber die kathodische Abscheidung, denn das gel. Pt ist als $K_2Pt(CN)_4$ vorhanden, und aus diesem kann [wie schon TH. WILM (*Ber.* **21**, (1888) 1445) fand] Pt selbst durch längere Elektrolyse nicht metallisch abgeschieden werden. Das Lösen an der Anode erfolgt nur bei höheren Tempp. und ist an einer polierten Elektrode geringer als an einer mattierten. A. FISCHER (*Z. anorg. Chem.* **42**, (1904) 382). Pt als Anode ist bei hohen Stromdichten in KCN-Lsgg. (und vielen andern Fll.) merklich l., F. MOLLWO PERKIN (*Chem. N.* **93**, 283; *C.-B.* **1906** II, 276); ist als Anode unl. in wss. KCN-Lsg., L. ELSNER (*J. prakt. Chem.* **37**, 441; *Dingl.* **101**, 117; *Pharm. C.-B.* **1846**, 652); als Kathode löslich. RUER (*Z. physik. Chem.* **44**, (1903) 81). Wird als Kathode bei der Elektrolyse von Hg aus KCN-Lsg. bei Stromstärken von 0.6 bis 1 Amp. angegriffen. K-Amalgam allein bewirkt das Lösen nicht. Wie KCN wirkt NaCN, nicht HCN und NH_4CN. F. GLASER (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 13). Pt ist als Kathode und als Anode l. in KCN. In $Ba(CN)_2$ erfolgt eine erhebliche Auflösung von ganz anderer Größenordnung. [Zahlen und Theoretisches im Original.] A. BROCHET u. J. PETIT (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 914; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 1255; *Ann. Chim. Phys.* [8] **3**, (1904) 433). — Löst sich (aus der Schale) etwas bei der Elektrolyse einer Lsg. von Ammoniumacetat und Chromalaun. C. ENGELS (*Ber.* **28**, (1895) 3182; *Z. Elektrochem.* **2**, (1895) 413; *C.-B.* **1896** I, 326). — Löst sich als Anode bei der Elektrolyse von geschm. Alkalihydroxyd. G. JANECZEK (*Ber.* **8**, (1875) 1018).

J. *Platinierte Elektroden.* — [Einfluß der Platinierung auf die Polarisation s. Abschnitt C, b, ε), S. 205.] — Bei der Elektrolyse von W. zwischen Platinanode und Platinschwammkathode ist die Gasentwicklung viel schwächer, als wenn man die Elektroden vertauscht. SCHÖNBEIN (*Pogg.* **47**, (1839) 563). — Nach Beladung mit Ozon zeigen platinierte Elektroden stets geringere Oxydationspotentiale als glatte. R. LUTHER (*Z. Elektrochem.* **8**, (1902) 646). — Die Nernst-Glaserschen Mindestspannungen von 2.0 Volt für NaOH und 1.9 Volt für H_2SO_4 haben an platinierten Elektroden keine Gültigkeit: Man kann n. H_2SO_4 oder n. NaOH an platinierten Platinelektroden stundenlang mit 0.1 Amp. bei 10° elektrolysieren, ohne daß die Klemmenspannung 1.89 Volt übersteigt. Doch ist im allgemeinen das Gepräge der Spannungskurven an glatter Platinanode für H_2SO_4 und

NaOH nicht unähnlich demjenigen an platinierter Anode. F. FOERSTER u. E. MÜLLER (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 531, 532). Die bei anodischer Entw. von O an glattem Pt bekannte starke Erhebung des Potentials über die an platiniertem herrschenden Beträge tritt nicht unter allen Umständen ein: Bei höherer Temp. und niederer Stromdichte erhält man stets vorübergehend auch die für das fein verteilte Pt charakteristische Potentiallage. [Zahlen im Original.] FOERSTER (*Z. physik. Chem.* 69, (1909) 271). — Elektrolyse der HCl an blanken und platinierten Platinelektroden: F. HABER (*Z. anorg. Chem.* 16, (1898) 198, 329). — Der Verlauf der Elektrolyse von Alkalichlorid-Lsgg. ändert sich erheblich, wenn man platinierte statt glatter Platinanoden anwendet, HABER (*Z. anorg. Chem.* 16, (1898) 438), WOHLWILL (*Z. Elektrochem.* 5, (1898/99) 52), MÜLLER (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 85), LORENZ u. WEHRLIN (*Z. Elektrochem.* 6, (1899/1900) 389, 408, 419, 437, 445, 461); so, daß eine Spannungsverminderung von mehr als 0.5 Volt eintritt. Doch erfolgt Chlorat-B. mit gleicher Stromausbeute wie an glatten Anoden [siehe dagegen LORENZ u. WEHRLIN]. Es herrschen an platinierten Anoden die nach der Theorie zu erwartenden Spannungsverhältnisse, während an glatten Anoden sehr starke Abweichungen auftreten. [Ausführliche Zahlenangaben und Einzelheiten im Original.] FOERSTER u. MÜLLER (*a. a. O.*, 519, 523). — Die Ausbeute an Perchlorat durch Elektrolyse ist bei glatten Platinelektroden wesentlich größer, als wenn die Anode mit Mohr bedeckt ist. F. WINTELER (*Z. Elektrochem.* 7, 635; *C.-B.* 1901 II, 5). Die B. von $NaClO_4$ aus $NaClO_3$-Lsg. erfolgt an platiniertem Pt überhaupt nicht. OECHSLI (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 807). Dies wird bestätigt von A. BÜLTEMANN (*Ueber d. Einfluß des Anodenmaterials auf Anodenvorgänge, Dissert., Dresden* [Techn. Hochschule] 1905, 70). — Ebenso verhalten sich beide Arten Anoden bei der elektrolytischen Oxydation von $(NH_4)_2SO_4$ zu Persulfat. BÜLTEMANN (*a. a. O.*, 79). — Durch Platinschwarz wird das Reduktionspotential von Formaldehyd in alkal. Lsg. erhöht, das von Ferrosalzen und das einer ammoniakalischen Lsg. von $MnCl_2$ und NH_4Cl erniedrigt. [Einzelheiten und Näheres im Original.] A. BRINGHENTI (*Gazz. chim. ital.* 36, (1906) I, 213). — Spannungsverhältnisse an glatten (im Gegensatz zu platinierten) Platinanoden bei der Elektrolyse von Ameisensäure und Lsg. von K_2CO_3 bei SALZER. — Während Oxalsäure in schwefelsaurer Lsg. durch blanke Platinelektroden nur sehr wenig elektrolysiert wird, ist die Zers. bei Anwendung platinierter Elektroden eine deutliche. Die Rk. ist wohl eine sekundäre und wird durch den elektrolytisch entwickelten O hervorgerufen. T. ÅKERBERG (*Z. anorg. Chem.* 31, (1902) 189). Bei 25° findet an glattem Platin anfänglich eine 100 %ige elektrolytische Oxydation statt, worauf plötzlich O in großen Mengen auftritt und zugleich die Klemmenspannung stark steigt. An platiniertem Platin erfolgt die Oxydation bei 0.018 Amp./qcm bis zu 0.26 n. mit 100 %ig. Ausbeute, sinkt von da an aber allmählich. SALZER (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 897). Diese Ergebnisse wurden für 15° bestätigt von BÜLTEMANN (*Dissert.*, 24). — Die Ausbeute der elektrolytischen Oxydation von $K_4Fe(CN)_6$ ist mit poliertem Pt als Anode größer als mit platiniertem, Acheson-Graphit, Elektrographit oder gewöhnlicher Elektrode, auch verschiedenen anderen Metallen. BROCHET u. PETIT (*Compt. rend.* 139, (1904) 855).

K. *Platinelektroden bei verschiedenen elektrolytischen Verfahren.* a) *Allgemeines.* — B. von Ozon an rotierenden Pt-Elektroden: F. FISCHER u. MASSENEZ (*Z. anorg. Chem.* 52, (1906) 202, 229); FISCHER u. K. BENDIXSOHN (*Z. anorg. Chem.* 61, 13, 153; *C.-B.* 1909 I, 717, 817). Ozonpotential an Platin: O. MUMM (*Z. physik. Chem.* 59, 459; *C.-B.* 1907 II, 1677); ST. JAHN (*Z. anorg. Chem.* 60, (1908) 292; *C.-B.* 1909 I, 338). — Pt-Elektroden bei der B. von NH_3, E. BRINER u. E. METTLER (*J. Chim. Phys.* 6, 137; *C.-B.* 1908 I, 1871); bei der Elektrolyse von NH_4-Salzen, E. DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] 20, 378; *J. B.* 1879, 192); von mit H_2S gesättigten NaSH-Lsgg.: P. P. LEBEDEW (*Z. Elektrochem.*

18, 891; *C.-B.* 1912 II, 1859). — Theoretische Erwägungen zum Verhalten des Pt als Elektrode bei Elektrolyse von HCl und von Chloriden: HABER (*a. a. O.*, 438). — Platinierte Pt-Elektroden bei der Darst. von Alkalihypochloriten: FOERSTER u. MÜLLER (*a. a. O.*, 8; *C.-B.* **1902** I, 379)· Verhalten als Elektrode bei der Darst. von Chlorstickstoff aus Lsg. von NH_4Cl: FR. MARECK (*C.-B.* **1884**, 479 [Original]). — An Platinelektroden bewirken scheinbar indifferente Stoffe (Cl', ClO_3', SO_4'') erhebliche elektrolytische Perjodatbildung. MÜLLER (*Z. Elektrochem.* **10**, 49; *C.-B.* **1904** I, 707). — Pt-Elektroden in Lsgg. mit FeCN-Ionen: K. SCHAUM u. R. VON DER LINDE (*Z. Elektrochem.* **9**, 406; *C.-B.* **1903** I, 1329). — Verhalten des Pt als Elektrode bei der Best. des Zinks: MILLOT (*Bull. soc. chim.* [2] **32**, (1879) 482; *C.-B.* **1880**, 104). — Amalgamiertes Pt an Stelle des Hg im Clark'schen Normalelement: W. JAEGER (*Die Normalelemente, Halle* **1902**, 51, 57); K. KAHLE (*Z. Instrum.* **13**, (1893) 191; *Wied. Ann.* **51**, (1894) 203). — Platinelektroden bei der Elektrolyse des Glycerins; des Phenols: A. BARTOLI u. G. PAPASOGLI (*Gazz. chim. ital.* **13**, (1883) 287; **14**, (1884) 90).

b) *Kathoden.* — Platiniertes Pt ist als Kathodenmaterial für die Reduktion von HNO_3 zu NH_2OH kaum anwendbar; auch in einer ziemlich konz. Lsg. der HNO_3 (2 g in 20 ccm) erhält man bei Ggw. von H_2SO_4 (50 oder 20%ig.) keine nachweisbare Reduktionswirkung. Ferner nimmt in einer Zelle mit Bleikathode, in der die Zers. gut erfolgt, diese nach Zusatz von 0.1 ccm konz. $PtCl_4$-Lsg. schnell ab und ist nach 10 Minuten völlig unterdrückt, wobei die Spannung des Apparats nur um 0.03 Volt abfällt. J. TAFEL (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 298). Der Reduktionsbetrag der Reduktion von $KClO_3$ ist bei Verwendung von Platinelektroden kleiner als bei der von Cd- und von Zinkelektroden. Der Reduktionswert nimmt bei Platinelektroden mit abnehmender Stromdichte stark zu. A. L. VOEGE (*J. Phys. Chem.* **3**, (1899) 577; *C.-B.* **1900** I, 528). S. hierzu: MÜLLER (*Studien über kathod. Polarisation u. Depolarisation, Habilitationsschrift, Dresden* **1900**; *Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 1; *Z. Elektrochem.* **7**, (1901) 398). — Bei der Elektrolyse mit Platinkathoden wird gebildet ein Platinphosphid aus H_3PO_4, DAVY (*Phil. Trans.* **97**, (1807) 36; *Gilb.* 28, (1808) 169); eine Legierung des Pt mit Na aus Na_2SO_4, BRESTER (*Arch. néerland.* **1**, (1866) 296; *Arch. phys. nat.* [2] **28**, (1867) 62); eine Legierung mit Ba aus $BaCl_2$. MATTHIESSEN (*Chem. Soc. Quart. J.* **8**, 294; *J. B.* **1855**, 323). — Pt als Kathode in Lsgg. von H_3AsO_4 und H_3AsO_3: CHAPMAN u. LAW (*Analyst* **31**, 3; *C.-B.* **1906** I, 784). — Platinkathoden bei der Reduktion von H_3AsO_4 und H_3AsO_3: W. THOMSON (*Chem. N.* **99**, 157; *C.-B.* **1909** I, 1462). — Best. von Zn mit Platinkathoden: MASCAZZINI u. PARODI (*Gazz. chim. ital.* **7**, 222; *Ber.* **10**, 84; *C.-B.* **1877**, 146). — Bei der Elektrolyse von Cu-Salzen treten gewisse Erscheinungen auf [Näheres im Original], die sich durch Lösen von Cu in der Pt-Kathode oder durch Benetzung des Pt durch Cu erklären lassen. R. LUTHER (*Z. physik. Chem.* **36**, (1901) 399). Die Platinkathode liefert bei der Elektrolyse von Cu aus stark saurer Lsg. und bei der von Zn schlechtere Ergebnisse als die Hg-Kathode. W. S. KIMLEY (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, 637; *C.-B.* **1910** II, 175). Pt kann als Kathodenmaterial bei der Elektrolyse von Kupfersalzen durch Ag, aber nicht durch Al ersetzt werden. MEDWAY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **18**, (1904) 181; *Z. anorg. Chem.* **42**, (1904) 110). — Bei der Elektrolyse von Hg-Salzen an Platinkathoden wird das Pt amalgamiert. BORELLI (*Gazz. chim. ital.* **37**, (1907) I, 425); ABEGG, THE REASON MFG. CO. u. HATFIELD (*D. R.-P.* 186878 (1905); *Z. angew. Chem.* **21**, (1908) 320). S. a. R. ABEGG (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 145). — Pt als Kathode bei der Reduktion des Nitrobenzols: W. LÖB (*Z. Elektrochem.* **9**, 753; *C.-B.* **1903** II, 828); LÖB u. R. W. MOORE (*Z. physik. Chem.* **47**, 418; *C.-B.* **1904** I, 1136); bei der elektrolytischen Reduktion von Polynitrokörpern: H. HOFER u. F. JACOB (*Ber.* **41**, 3187; *C.-B.* **1908** II, 1506). — Die Reduktion von Caffein gelingt an Pt-Kathoden nicht. J. TAFEL (*Z. physik. Chem.* **34**, (1900) 187).

c) *Anoden.* — Pt gibt als Anode in HNO_3 negative Ionen ab. H. A. WILSON (*Phil. Trans.* [A] **202**, (1903) 243). — Bei der Elektrolyse verd. Lsgg. an Platinanoden entstehen geringe Mengen eines Oxydationsmittels, das KJ zu oxydieren vermag. Es kann sich nicht um H_2O_2 oder Ozon handeln. G. SENTER (*Trans. Faraday Soc.* **2**, 1; *C.-B.* **1907** I, 1304). — Pt als Anode bei der Oxydation von KNO_2 in alkal. (KOH-)Lsg., A. BÜLTEMANN (*Ueber den Einfluß des Anodenmaterials auf Anodenvorgänge, Dissert., Dresden* **1905**, 57); bei Oxydation von Na_2S und NaS (zu Na_2SO_4), F. W. DURKEE (*Am. Chem. J.* **18**, (1896) 525); von Na_2SO_3-Lsg., FOERSTER u. FRIESSNER (*Ber.* **35**, (1992) 2515), FRIESSNER (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 265), BÜLTEMANN (*Dissert.*, 63); bei der Elektrolyse von verd. H_2SO_4, J. B. WESTHAVER (*Z. physik. Chem.* **51**, 65; *C.-B.* **1905** I, 984); bei der B. von Hyposulfit, LEVI u. VOGHERRA (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **15**, I, 322; *C.-B.* **1906** I, 1597); von Persulfaten, MÜLLER (*Z. Elektrochem.* **10**, 776; *C.-B.* **1904** II, 1189); bei der Oxydation von $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. (in H_2SO_4), RICHARZ (*Wied. Ann.* **24**, (1885) 183; **31**, (1887) 912), ELBS

(*J. prakt. Chem.* [2] 48, (1893) 185), Schönherr (*Z. Elektrochem.* 1, (1894/95) 417; 2, (1895/96) 245), Bültemann (*Dissert.*, 79); bei der B. von Dithionat, Foerster u. Friessner; bei der Zers. von HCl, F. A. Gooch u. F. L. Gates (*Z. anorg. Chem.* 64, 273; *C.-B.* 1909 II, 2122); bei der Oxydation von NaCl-Lsg., Foerster u. Müller (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 171, 195), Bültemann (*Dissert.*, 86); bei der Darst. von Chloraten, R. von Hasslinger (*D. R.-P.* 202562 (1908); *C.-B.* 1908 II, 1653); bei der Oxydation von $NaClO_3$- (neutrale und alkal. (KOH-))Lsg., Oechsli (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 807), Bültemann (*Dissert.*, 74); von NaBr-Lsg., Kretzschmar (*Z. Elektrochem.* 10, (1904) 789), Boericke (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 57), Bültemann (*Dissert.*, 92); bei der B. von Ueberjodsäure, Müller u. Friedberger (*Ber.* 35, 2652; *C.-B.* 1902 II, 621), Müller (*Z. Elektrochem.* 10, 753; *C.-B.* 1904 II, 1188); bei der Oxydation von $K_4Fe(CN)_6$ (Ausbeute bei poliertem Pt 70 %, bei mattem 45 %), A. Brochet u. J. Petit (*Compt. rend.* 139, (1904) 855; *C.-B.* 1905 I, 28); von Formiaten in alkal. (KOH-) und Ameisensäure in schwefelsaurer Lsg., Bültemann (*Dissert.*, 43, 51), Salzer (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 894); von $K_2C_2O_4$ in alkal. (KOH-)Lsg. und schwefelsaurer $H_2C_2O_4$-Lsg., Bültemann (*Dissert.*, 11, 23); von fetten Alkoholen (blank und platiniert). K. Elbs u. O. Brunner (*Z. Elektrochem.* 6, 604; *C.-B.* 1900 II, 240).

L. *Abscheidung von Platin aus Lösungen.* — [Vgl. a. die Angaben bei Formen des Platins, S. 52.] — Bei der Elektrolyse der Alkaliplatinchlorid-Lsgg. ist das an der Kathode frei werdende Pt erst sekundär durch das Alkalimetall reduziert. W. Hittorf (*Pogg.* 106, (1859) 521). — In Lsgg. von H_2PtCl_6 und $PtCl_4,5H_2O$ wachsen die Ausbeute an Pt und die Stromdichte bei gegebener Kathodengröße nicht proportional, vielmehr erstere bedeutend schneller. Mit dem Pt fällt wohl H aus, da der Kathoden-Nd. einen verhältnismäßig starken Glühverlust gibt. Dieser steigt mit der Platinausbeute, nimmt aber im Verhältnis zu dieser mit wachsender Stromdichte ab. Das aus Lummer-Kurlbaum'scher Lsg. [S. 59] abgeschiedene Pt gibt einen größeren Glühverlust als sich für H nach dem Faraday'schen Gesetz ber., vielleicht infolge der Mitabscheidung von etwas Pt. Aus $PtCl_4$ scheidet sich an der Anode nur O ab, sodaß wahrscheinlich an der Kathode das Pt nur sekundär gefällt wird und sich an der Stromleitung nicht beteiligt, wodurch auch die Unangreifbarkeit des Pt als Anode erklärt wäre. Bei kleinen Stromdichten ($^1/_{300}$ bis $^1/_{50}$ Amp./qcm) scheidet sich kein Pt ab. Doch verändert sich die Farbe der Lsg. nach einiger Zeit, und es tritt an einem Punkte Cl auf, was auf eine Umsetzung des $PtCl_4$ in H_2PtCl_6 schließen läßt. Die gebrauchte Lsg. hat eine viel größere Leitfähigkeit als die ungebrauchte. An der Anode zeigen sich beim Erhitzen verschwindende Interferenzfarben, vielleicht von Peroxyd. Die Kathode krümmt sich beim Niederschlagen des Pt dem Strom entgegen. [Näheres im Original und im Referat von Danneel in *Z. Elektrochem.*] F. Kohlrausch (*Wied. Ann.* 63, (1897) 413; *Z. Elektrochem.* 4, (1897/98) 413). — Verss. über die Zeitdauer der Abscheidung von Pt durch ein Bunsenelement stellte an Halberstadt bei A. Classen (*Ber.* 17, (1884) 2478). — $PtCl_4$ zeigt die Erscheinung der Stenolyse, ebenso Na_2PtCl_6 und mit NaCl versetztes Na_2PtCl_6. [Näheres im Original.] Braun (*Wied. Ann.* 44, (1891) 474). Vgl. hierzu die Angaben von A. Coehn (*Z. physik. Chem.* 25, (1898) 654).

Bei der elektrolytischen Abscheidung von Pt ist es schwierig, die einzelnen Metallteilchen vereinigt zu erhalten. Aus neutraler konz. Lsg. scheidet sich das Pt an einem Platindraht als Kathode ab, aber häufig in kleinen Warzen. M. u. E. Becquerel (*Compt. rend.* 55, (1862) 19; *Chem. N.* 6, (1862) 126; *Ann.* 124, (1862) 311; *Dingl.* 165, (1862) 375). Man elektrolysiert mit 2 Meidinger-Elementen irgendwelche Pt-Lsgg. mit einem Gehalt von 0.1 bis 0.5 g Pt nach Zufügung von etwa 5 Tropfen verd. ($^1/_{10}$) H_2SO_4 und Verd. auf 120 ccm. Ueber Nacht ist das Pt völlig ausgeschieden. Beim Reiben mit nassem Seesand wird das etwas matte Pt glatt, glänzend und völlig fest. Fr. Rüdorff (*Z. angew. Chem.* 1892, 695). Man versetzt die Lsg. entweder mit wenig HCl oder H_2SO_4, oder auch mit $(NH_4)_2C_2O_4$ oder $K_2C_2O_4$ und elektrolysiert unter gelindem Erwärmen. Mit 2 Bunsenelementen erhält man Mohr, mit einem kompaktes, dem gehämmerten gleichendes Platin. A. Classen (*Ber.* 17, (1884) 2477). Pt wird aus verd. Lsgg. von

$PtCl_4$, die zweckmäßig mit etwas NaCl versetzt sind, anfangs in regulinischer, später, wenn die Lsg. sehr verd. geworden ist, in fein verteilter Form, als Mohr, ausgeschieden. C. LUCKOW (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 13; *Dingl.* **239**, (1881) 307). Aus schwach saurer $PtCl_4$-Lsg. scheidet sich das Pt sehr fest ab. Zur quantitativen Ausscheidung sind mindestens 1.5 Volt (Beginn schon bei 1.1 Volt) nötig. Durch Ggw. von viel HCl wird die Fällung erschwert. In KCN-Lsg. liegt das Potential des Pt oberhalb dem des H. H. FREUDENBERG (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 114). Konz. wss. $PtBr_4$ gibt mit einigermaßen starken Strömen (2 bis 4 Bunsenelementen) sehr schnell $PtBr_2$, unter gleichzeitiger Entw. von Br; mit schwachen (1 Element) schön metallisches fest haftendes Pt. Durch gelindes Erwärmen wird die Zers. begünstigt. Die Lsg. in HBr gibt mit einem Element schön metallisches Pt, mit stärkeren Strömen Mohr. HALBERSTADT (*Ber.* **17**, (1884) 2964). Man erhält aus einer wss. Lsg. von 0.2590 g $(NH_4)_2PtCl_6$, die mit 30 ccm Na_2HPO_4 (D. 1.0358) und 5 ccm H_3PO_4 (D. 1.347) versetzt und mit W. auf 150 ccm verd. ist, durch 10stündige Einw. eines Stromes von 0.08 Amp. auf einer mit Cu bedeckten Platinanode einen quantitativen fest anhängenden Pt-Nd. Bei stärkeren Strömen besteht Neigung zur Schwammbildung. Bei solchen unter 0.02 Amp. löst sich die Cu-Bedeckung. E. F. SMITH (*Am. Chem. J.* **13**, (1891) 207). Aus $K_2Pt(CN)_4$ läßt sich Pt selbst bei längerem Elektrolysieren nicht als Metall abscheiden. TH. WILM (*Ber.* **21**, (1888) 1445); A. FISCHER (*Z. anorg. Chem.* **42**, (1904) 382).

M. *Wechselstromelektrolyse.* a) *Allgemeines.* — Läßt man Wechselstrom von 120 Volt, 12 Amp. und 50 Perioden durch eine Lsg. von K_2SO_4 in HNO_3 zwischen Platinelektroden übergehen, so entwickelt sich nur im Anfange etwas Gas. [Weitere Beobachtungen im Original.] TH. GROSS (*Elektrochem. Z.* **12**, (1905) 177). Das Aufhören der Gas-Entw. liegt offenbar daran, daß die Elektroden aufgelockert und dadurch geeigneter werden, die Wiedervereinigung der Prodd. der Elektrolyse zu beschleunigen. Darauf weist auch die Beobachtung von GROSS hin, daß Einsetzen einer neuen Platinelektrode oder Ausglühen der schon gebrauchten die Entw. von Gas wieder hervorbringt. H. DANNEEL (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 18). — Bei Wechselstromelektrolyse von H_2SO_4 entwickelt sich an den Platinelektroden Wärme, deren Betrag die durch den Widerstand des Elektrodenmaterials bedingte weit übertrifft, sodaß sich also exotherme Rkk. abspielen müssen. Die Wärme-Entw. wächst mit Stromdichte und Konzentration. P. BURGER (*Verss. über die Elektrolyse mit Wechselströmen und ihre Anwendung zur Herst. chem. Prodd., Dissert., Darmstadt (Saarbrücken)* **1906**, 13). — Bei oscillatorischen Entladungen polarisierter Zellen geben Platinelektroden in n. HCl und 30%ig. H_2SO_4 Entladungskurven, die von der eines gewöhnlichen Kondensators kaum zu unterscheiden sind. (Nur die Dämpfung durch den Widerstand ist hier größer.) Die Prüfung der Gleichung $T=2\pi\sqrt{pC}$ [vgl. das Original] ergibt zwischen etwa 2000 und 5000 Schwingungen in 1 Sekunde eine Kapazität des Pt von 9 Mikrofarad/qcm. Durch Zusatz eines geeigneten Reduktionsmittels zur 30%ig. H_2SO_4 läßt sich ein beliebig dosierbarer Einfluß der Diffusion erreichen. Mit seiner Zunahme tritt Aperiodizität ein. [Weitere Angaben, Kurven, Zahlen, Einzelheiten im Original.] F. KRÜGER (*Ann. Phys.* [4] **21**, (1906) 754). Oscillographische Unters. der Kombination Pt | H_2SO_4 | Pt bei Wechselstromelektrolyse: D. REICHINSTEIN (*Z. Elektrochem.* **15**, 913; *C.-B.* **1910** I, 225).

b) *Auflockerung der Elektroden.* — [Ueber die durch Gleichstrom s. S. 212.] — Die Auflockerung in HNO_3 kommt durch oft wiederholte Oxydation und Reduktion zustande. R. RUER (*Ueber die elektrol. Auflösung von Platin mittels Wechselströmen, Dissert., Göttingen* **1903**; *Z. physik. Chem.* **44**, (1903) 81; *Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 237 [I]). In HNO_3 (389 g/l) tritt bei niederer Wechselzahl im Gegensatz zu höherer keine Auflockerung (Schwärzung) auf. BURGER. In H_2SO_4 (2 T. auf 1 T. W.) findet bei höheren Stromdichten eine Auflockerung und Schwärzung der Elektrodenoberflächen (wie sie schon DE LA RIVE (*Pogg.* **45**, (1838) 416; **46**, (1839) 490) beobachtete) statt. Der schwarze Ueberzug besteht aus Pt und enthält höchstens Spuren von Oxyden. RUER (I). Die Schwärzung in H_2SO_4 durch fein verteiltes Pt nimmt mit Stromdichte

und Konz. zu, sowohl bei sichtbarer Elektrolyse als auch ohne diese. Sie erniedrigt Spannung, Temp.-Erhöhung [s. bei a)] und Gasentwicklung. In HCl findet keine Schwärzung statt, nur in ganz schwacher scheint bei niederer Wechselzahl Auflockerung zu erfolgen. Diese läßt sich rein mechanisch erklären (Zersprengung der Metalloberfläche durch Vereinigung von O und H in den Poren des Metalls, durch die erfolgende Wärmeentwicklung und Ausdehnung). Die Auflösung ist ein chemischer Vorgang, befördert durch die Auflockerung und bedingt durch die B. von Oxyden bei höherer Temp. Burger.

c) *Lösen der Elektroden.* α) *In Schwefelsäure.* — Während Pt von H_2SO_4 (2 T. auf 1 T. W.) bei der Elektrolyse durch Wechselströme allein (Wechselzahl 6000 in der Minute, Temp. 18°) nicht gelöst wird, gehen bei gleichzeitiger anodischer Polarisation der Wechselstromelektroden unter geeigneten Bedingungen erhebliche Mengen Pt in Lsg. Je stärker die anodische Polarisation durch Gleichstrom ist, ein um so stärkerer Wechselstrom ist auch [Zahlen im Original] zur Erreichung des Angriffs notwendig. Bei konstantem Gleichstrom ruft eine Verstärkung der Wechselstromdichte über ein gewisses Maß hinaus ein Abnehmen der gel. Mengen hervor, wobei allerdings Auflockerungserscheinungen auftreten und das Ergebnis beeinflussen. Wie anodischer Gleichstrom wirken Oxydationsmittel (H_2CrO_4, $Fe_2(SO_4)_3$, $HMnO_4$, $H_2S_2O_8$, ja selbst O) [Zahlen im Original], wobei der langsam wirkende O eine gewisse Aehnlichkeit mit schwacher, die schnell wirkende H_2CrO_4 mit stärkerer anodischer Polarisation zeigt. Das Pt wird zum größten Teile als Oxyd, zum geringeren als Oxydul gel. Das Oxydationspotential der Platinelektroden in 66 %ig. H_2SO_4 wird durch den Wechselstrom bei anodischer Polarisation durch Gleichstrom erniedrigt. Der Angriff des Pt findet bei um so höherem Potentiale statt, je stärker die Gleichstromdichte ist, jedoch stets bei niedrigerem als eine mit $D_{qcm} = 0.0001$ Amp. durch Gleichstrom anodisch polarisierte Platinelektrode zeigt (gegen Zn in 66 %ig. H_2SO_4 2.77 Volt). Bei Ggw. von Oxydationsmitteln bewirkt der Wechselstrom je nach seiner kleineren oder größeren Dichte und je nach der größeren oder geringeren Menge und Reaktionsgeschwindigkeit des zugesetzten Oxydationsmittels eine Erhöhung oder Erniedrigung des ursprünglichen Oxydationspotentials. Die Anzahl der Stromwechsel hat einen zwar nicht erheblichen, jedoch deutlichen Einfluß auf die Auflösungsgeschwindigkeit. Ruer (I). Die Menge des von der H_2SO_4 gel. Pt nimmt bei gleich bleibender Stromdichte und abnehmender Wechselzahl so lange zu, wie keine Auflockerung der Elektroden erfolgt; fällt aber, nachdem sich die Elektroden mit Mohr überzogen haben, sehr stark und wird bisweilen Null. In verd. H_2SO_4 löst sich viel mehr Pt als in konz. Mit steigender Temp. wächst die Löslichkeit bedeutend. Burger. Die lösende Wrkg. des Wechselstroms auf Pt in H_2SO_4 ist aeq. einer abwechselnden Oxydation uud Reduktion: die kathodische bzw. anodische Komponente des Stroms läßt sich durch ein Reduktions- bzw. Oxydationsmittel ersetzen. Das Pt wird in 66 oder 50 %ig. H_2SO_4 nur gelöst, wenn ihm ein anodisches Potential von über — 1.20 Volt (gemessen gegen eine H-Elektrode in demselben Elektrolyten) erteilt wird. Je höher das Potential über diesem Wert liegt, desto stärker ist die Auflösung. Der günstigste Wert des Kathodenpotentials beträgt — 0.7 Volt. Er muß unter den des gasförmigen O von 1 Atm. erniedrigt werden, darf aber nicht bis zur Entw. von gasförmigem H steigen. Diese Angaben gelten nur für die Voraussetzung, daß bei den gemessenen Potentialen (gegen eine H-Elektrode im gleichen Elektrolyten) H und O sich im Gleichgewicht befinden. Ruer (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 664, 671 [II]). — Auf das Lösen des Pt in H_2SO_4 hat der Ventilstrom eine spez. Wrkg., die verschieden von der des Gleichstroms ist: Er erzeugt ein anodisches Lösen des Pt, das durch kleine Mengen von Oxydationsmitteln erleichtert, durch stärkeren Zusatz verhindert wird. Die Abscheidung

des Pt wird durch das Oxydationsmittel, das zerstört wird, gehindert, was sich auch bei Gleichstrom in vielen Fällen zeigt. Konz. HCl und HNO_3 lösen verhältnismäßig schwach. Mit gleichem Vol. W. verd. HNO_3 löst fast ebenso stark wie H_2SO_4, doch mit viel weniger reichlicher kathodischer Abscheidung. [Einzelheiten und Zahlen im Original.] A. Brochet u. J. Petit (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 446; *Ann. Chim. Phys.* [8] 5, (1905) 307). Diese Angaben sind unrichtig. Sogenannter Ventilstrom greift Pt nicht an. Ruer (II, 675). — Das Lösen in H_2SO_4 beruht auf einer durch den Gleichstrom hervorgerufenen, außerordentlich dünnen (vielleicht optisch nachweisbaren) Oxydschicht, die durch die kathodische Wechselstromkomponente zu einem niedrigeren Oxyd, das vom Elektrolyten leicht angreifbar ist, reduziert wird. Ruer (I). Das Verhalten von Pt gegen Wechselstrom ist völlig analog den Passivitätserscheinungen. Die Annahme einer unl. Peroxydschicht gibt eine einfache und ungezwungene Deutung sämtlicher Beobachtungen. [Ueber die Berechnung eines Minimalwerts für die Dicke der hypothetischen Peroxydschicht s. das Original.] Das Verhalten des Pt in H_2SO_4 läßt sich unter Zugrundelegung einer Annahme über das Verhältnis der Geschwindigkeiten, mit denen die Passivierung und die Auflösung des aktivierten Pt verlaufen, auch durch Annahme einer aktiven und passiven Modifikation erklären. Ruer (II, 681). Das Lösen in Ggw. von Oxydationsmitteln erfolgt als Sulfat, während die Elektrode Anode ist, ohne daß sich ein höheres Platinoxyd, das in Säuren unl. ist und dessen B. der Wrkg. des Oxydationsmittels zuzuschreiben ist, zeigt. Demnach handelt es sich nicht um eine spez. Wrkg. des Wechselstroms, sondern desjenigen Stroms, dessen Stärke veränderlich ist. Das gel. (im Falle der reinen H_2SO_4 sofort ausgefällte) Pt bleibt in Lsg., indem die kathodische Stromarbeit durch die Reduktion des Oxydationsmittels verbraucht wird. Durch die Ueberlagerung von Wechselstrom mit Gleichstrom wird die Wrkg. eines Stroms mit wechselnder Stärke erzeugt, der das Lösen des Pt in H_2SO_4 hervorruft, was Gleichstrom oder Wechselstrom für sich allein nicht tun. [Einzelheiten im Original.] Brochet u. Petit. [S. a. die Theorie von Brochet u. Petit unter β).] Polemik bei Ruer (II, 11) und Brochet u. Petit (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 102, 443, 445). — Deutung des Verhaltens von Pt gegen Wechselstrom nach der Wertigkeitstheorie durch W. J. Müller (*Z. physik. Chem.* **48**, (1904) 577). Kritik bei Ruer (II, 674).

β) *Sonstige Elektrolyte.* — Durch Einw. von Wechselstrom lösen sich Platinelektroden außer in H_2SO_4 in HCl, HNO_3, KOH und NaOH, in H_3PO_4, Ameisensäure und Essigsäure, nicht in Oxalsäure. [Einzelheiten, Versuchsanordnung und nötige Stromstärken im Original.] M. Margules (*Wied. Ann.* **65**, (1898) 629; **66**, (1898) 540). Das Verhalten gegen die meisten Elektrolyte ist ähnlich dem gegen H_2SO_4. Doch löst Wechselstrom das Pt in einigen Elektrolyten, deren eines Ion große Neigung hat, mit dem Pt komplexe Ionen zu bilden (NH_3, HCl, NaCl, KCN), auch allein, bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln oder anodischer Polarisation. Freilich wird Pt durch diese Elektrolyte unter gewissen Umständen auch schon durch Gleichstrom gel. Bei HNO_3 (zugleich Elektrolyt und Oxydationsmittel) ist die Konz. von starkem Einfluß. [Zahlen im Original.] Wie bei H_2SO_4 wird durch den Wechselstrom das ursprüngliche Oxydationspotential in konz. Säure erhöht, in verd. erniedrigt. Ruer (I). In HNO_3 von der Konz. 389 g/l nimmt bei niederer Wechselzahl die Menge des gel. Pt stark ab; bei Säuren der Konzz. 874 g/l und 87 g/l steigt sie mit fallender Wechselzahl. HCl löst dagegen umso mehr Pt, je konzentrierter sie ist. Burger. Die Löslichkeit in Na_2S und NaHS ist beträchtlich (bei Gleichstromelektrolyse nicht vorhanden). F. W. Durkee (*Am. Chem. J.* 18, (1896) 536). Wechselstrom bildet aus Platinelektroden in $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. Verbb. (in 10 Stunden wird 0.1 g Pt gelöst), die durch Gleichstrom nicht entstehen. In einer mit Na_2HPO_4 versetzten Traubenzucker-Lsg. bildet sich ein bräunlicher leicht abblätternder erhebliche Mengen Pt enthaltender Ueberzug. E. Drechsel (*J. prakt. Chem.* [2] **20**, 378; *J. B.* **1879**, 141;

Ber. **13**, (1880) 203). In Ammoniumkarbaminat ist die Löslichkeit beträchtlich. DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] **22**, (1880) 476; *C.-B.* **1881**, 165). Art dieser Verbb. [Näheres bei Platiaken]: GERDES (*J. prakt. Chem.* [2] 26, (1882) 257); DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] 29, (1884) 229). Schaltet man eine Schicht Platinmohr zwischen die Elektroden, so entstehen aus $(NH_4)_2CO_3$ und Ammoniumkarbaminat dieselben Prodd. bei der Elektrolyse mit Gleichstrom, wie sonst nur bei Anwendung von Wechselstrom. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß jedes Teilchen des Platinmohrs wie eine selbständige Elektrode fungiert. E. DRECHSEL (*Beiträge zur Physiol., Ludwig-Festschr., Leipzig*; *J. B.* **1886**, 279). — Das Lösungsvermögen von KCN ist erstaunlich groß. BURGER. Pt, das als Anode in KCN-Lsg. praktisch unl. ist, löst sich darin unter dem Einfluß von Wechselstrom (eine 0.1 mm dicke Schicht mit 40 bzw. 80 Amp./qdm in 60 bzw. 25 Minuten). Die Rk. geht auch noch in 2 n. $Ba(CN)_2$-Lsg., doch mit weniger guter Ausbeute, vor sich: $Pt + Ba(CN)_2 + 2H_2O = BaPt(CN)_4 + Ba(OH)_2 + H_2$. [Näheres bei $BaPt(CN)_4$]. Auch $Ba(NO_3)_2$, $BaCO_3$ und NH_3 werden gebildet. Durch Steigerung der Wechselzahl bis auf 100 in 1 Minute konnte die stärkste Auflösung noch nicht erreicht werden. Die Auflösung ist eine kathodische und beruht primär auf der kathodischen Auflockerung der Elektrode, der dann die Lsg. spontan folgt. BROCHET u. PETIT (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1095, 1421; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 738, 1255; *Ann. Chim. Phys.* [8] **3**, (1904) 433; *Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 557, 741).

N. *Schmelzen.* — Die Kathodenpolarisierbarkeit ist in geschm. Alkalien geringer als die von Ni und Fe. P. BECHTEREFF (*Iswiestja Petersb. Polytechn.* 15, (1911) 443; *C.-B.* **1912** I, 107). — Pt als Anode löst sich bei der Elektrolyse von geschm. KOH darin auf und wandert zur Kathode. BOURGOIN (*Bull. soc. chim.* [2] **12**, (1869) 435). — Pt als Kathode löst sich in geschm. KNO_3. Es bildet sich zunächst eine grünliche oder blaue Fl., aus der sich dann PtO_2 abscheidet. W. HITTORF (*Pogg.* **72**, (1847) 481; *Ann.* **64**, (1848) 268; *J. prakt. Chem.* **42**, (1847) 469). — Bei mehrstündiger Behandlung von auf Gelbglut erhitztem K_2CO_3 in einem Platintiegel mit Wechselstrom (50 Wechsel in der Sekunde, 120 Volt, 35 Amp.) unter Zusatz kleiner Mengen von KNO_3 wird das Pt angegriffen: Es bilden sich in und über der Schmelze graphitähnliche Nadeln. Nach dem Auswaschen der Schmelze hinterbleibt ein braunes, im H-Strom schwer zerlegbares Prod. Es ist l. in h. HCl, nach dem Glühen nur in Königswasser; gibt mit H_2S einen dunkelbraunen Nd. Im Filtrat befindet sich ein Körper, der nach dem Eindampfen ein rötliches platinfreies Pulver darstellt, das ungeglüht l. in HCl, durch KOH fällbar und nach dem Glühen durch Alkalien aufschließbar ist. Aehnlich wie das braune Prod. verhalten sich die bei der Elektrolyse erhaltenen Nadeln nach der Auflösung in Königswasser. Danach ist anzunehmen, daß der Wechselstrom das Pt in verschiedene, sich zwar ähnlich dem Pt verhaltende, aber mit ihm jedenfalls nicht identische Körper zerlegt hat. Die aus sämtlichen Prodd. der Elektrolyse gewonnenen H_2S-Ndd. wiegen nach dem Glühen im H-Strom 15% weniger als der Verlust von Tiegel und Elektroden. Gewöhnliches Pt ist nach der Elektrolyse in der Schmelze nicht mehr aufzufinden. KOH oder HNO_3-H_2SO_4 als Leiter liefern ähnliche Ergebnisse. TH. GROS (*Elektrochem. Z.* **14**, 146; *C.-B.* **1907** II, 1729). — B. einer Legierung bei Elektrolyse von geschm. K_2UCl_6 mit Platinelektroden: J. ALOY (*Recherches sur l'Uranium et ses composés, Thèse No. 21, Paris* **1901**, 15). — Bei der elektrolytischen Abscheidung von Pb aus geschm. PbO oder Bleisalzen an Platinkathoden bildet sich eine Pt-Pb-Legierung. FARADAY (*Exp. Res. Ser.* 7, (1834) § 789).

O. *Verschiedenes.* — Der elektrolytische Lösungsdruck ist (schätzungsweise) 10^{-140} bis 10^{-150} Atm., F. HABER (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 441); 4.0×10^{-36} Atm. B. NEUMANN (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 223). Die Konz. von Pt-Ionen in KCN-Lsgg. ist eine so minimale, daß Pt gegenüber diesen einen

außerordentlich hohen Lösungsdruck aufweist. F. Glaser (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 2). — Wie für Ag und Au wurde auch für Pt der Nachweis eines sich mit der Temp. verschiebenden Gleichgewichtes $Pt_{met} + Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightleftharpoons 2Pt^{\cdot\cdot}$ erbracht. Doch ist die Wärmetönung der sich abspielenden Rk.: Lsg. von Pt unter Verbrauch von Platinisalz und B. von Platosalz offenbar sehr klein und die Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temp. sehr gering, sodaß es vieler Wochen bedarf, ehe der Effekt [über diesen s. das Original] eintritt. E. Bose (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 314). — An platiniertem Pt als Anode müßte bei Elektrolyse nach Berechnung eine Abkühlung eintreten, während tatsächlich eine sehr geringe Erwärmung stattfindet. Die Temp.-Steigerung an der blanken Platinanode ist in KOH besonders stark. W. Moldenhauer (*Z. Elektrochem.* **11**, 307; *C.-B.* **1905** II, 4). — Zur vollen Ladung (Ladung bei der Zersetzungspotentialdifferenz) einer kondensatorischen Platinwasserzelle (W. zwischen Pt-Elektroden) sind 0.000395 Farad notwendig. H. Herwig (*Wied. Ann.* **4**, (1878) 474). Eigentümlichkeiten der Kapazität polarisierter Pt-Elektroden bei einer Potentialdifferenz von etwa 0.4 Volt gegen die H-Elektrode. J. Billitzer (*Z. physik. Chem.* **51**, 167; *C.-B.* **1905** I, 1067). — Pt-Elektroden in $^{n}/_{200}$. H_2SO_4 bei schwachen Strömen, die bei einer EMK. unterhalb der Zersetzungsspannung durch den Elektrolyten gehen: S. L. Bigelow (*J. Phys. Chem.* **6**, (1902) 603; *C.-B.* **1903** I, 309). — Eine sehr kleine Platinanode arbeitet bei der Elektrolyse der H_2SO_4, wenn sie starken elektrischen Wellen ausgesetzt wird, reversibel in Bezug auf Sauerstoff. K. Bennewitz (*Dissert., Berlin* **1909**: *Z. physik. Chem.* **72**, (1910) 224). — Emersions- und Bewegungsströme von Pt in saurem Wasser: Krouchkoll (*Compt. rend.* **97**, 161; *J. Phys.* **2**, 500; *J. B.* **1883**, 209). S. hierzu E. Becquerel (*Compt. rend.* **97**, 164; *J. B.* **1883**, 209). — Wrkg. von Platinmittelelektroden bei der Elektrolyse von $CuSO_4$ mit Cu-Elektrodenplatten: A. Brochet u. C. L. Barillet (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 73; *Z. Elektrochem.* **9**, 251; *C.-B.* **1903** I, 429; 1014); in einer Elektrolysierzelle mit Platinelektroden in verd. H_2SO_4: H. Danneel (*Z. Elektrochem.* **9**, 256; *C.-B.* **1903** I, 1014), Brochet (*Compt. rend.* **136**, 1062; *C.-B.* **1903** I, 1329). — Die Einstellung einer Platinplatte auf das Cu-Potential in einer mit $Cu^{\cdot}$-Salz gesättigten $CuSO_4$-Lsg. bewirkt keine optische Aenderung, rührt also nicht von einer Legierungsbildung her. [Einzelheiten im Original.] W. J. Müller u. J. Königsberger (*Physikal. Z.* **7**, (1906) 801). — Widerstand von Pt-Elektroden bei elektrolytischer Polarisation mit Zink: W. Peddie (*Proc. Edinb. Soc.* **14**, (1886/87) 221; *Wied. Ann. Beibl.* **12**, (1888) 381; *J. B.* **1888**, 394). — Der Widerstand wss. Lsgg. von bestimmten organischen Verbb. nimmt bei Berührung mit platinierten Elektroden mit der Zeit ab. [Verss. mit Traubenzucker-Lsgg. im Original.] P. Rabe mit Ch. Roy (*Ber.* **43**, (1910) 2967). — Die B. schwimmender Metallblätter durch Elektrolyse konnte bei den Pt-Metallen nicht beobachtet werden. F. Mylius u. O. Fromm (*Wied. Ann.* **51**, (1894) 593). — Elektromotorische Verdünnungskonstanten von $PtCl_4$: J. Miesler (*Monatsh.* **8**, 365; *J. B.* **1887**, 287). — Wrkg. platinhaltiger H_2SO_4 auf Akkumulatoren: Ericson-Aurén u. W. Palmaer (*Z. physik. Chem.* **56**, 689; *C.-B.* **1906** II, 1805). — Die Wanderungsrichtung der elektrischen Konvexion des Platinsols wird durch HCN-Zusatz nicht geändert. G. Bredig u. K. Ikeda (*Z. physik. Chem.* **37**, (1901) 16). — Pt gibt als Pol eine Anzahl leuchtender Punkte. B. Eginitis (*Compt. rend.* **138**, 1208; *C.-B.* **1904** II, 6). — Nobilis elektrochemische Farbenfiguren: J. W. Döbereiner (*Schw.* **63**, (1831) 472). — Pt als Kathode in der Bunsenflamme gibt in glühendem Zustand größere durch die Flamme gehende Stromstärken als in der Kälte. Diese Wrkg. beruht darauf, daß eine Platinkathode in einer Flamme einen festen Betrag okkludierten Materials enthält, der fortgesetzt durch die hohe Temp., der Flamme ionisiert und durch die Kathode zur Stromleitung nutzbar gemacht wird. J. G. Davidsohn (*Physikal. Z.* **7**, (1906) 816). Pt-Plattenkondensatoren zur Leitfähigkeitsmessung einer salzhaltigen Flamme: G. Moreau (*Compt. rend.* **135**, (1902) 898; *C.-B.* **1903** I, 119). Elektrische Entladungen in Gasen und Flammen mit Platinelektroden: E. Wiedemann u. H. Ebert (*Wied. Ann.* **35**, 209; *J. B.* **1888**, 40). Pt-Elektroden in Flammen mit Salzdämpfen: R. von Hasslinger (*Monatsh.* **22**, (1901) 907); F. V. Bossche (*Bull. Acad. Belg.* **1903**, 864; *C.-B.* **1903** II, 1232); G. Moreau (*Compt. rend.* **157**, (1913) 922, 1070; *C.-B.* **1914** I, 104, 329). — Elektrische Wrkgg. bei der Einführung von Galvanometernadeln aus Pt in Wurzeln und Früchte: A. C. Becquerel (*Compt. rend.* **32**, (1851) 657; *Mém. de l'Inst.* **23**, (1853) 301). — Entw. von Elektrizität durch atmosphärische Oxydation von Platinschwamm: C. R. A. Wright u. C. Thomson (*Proc. Roy. Soc.* **42**, 212; *Chem. N.* **55**, 167; *J. B.* **1887**, 289). — Elektrische Wrkg. von W.-Tropfen, die in eine Platinschale fallen: W. Hankel (*Abh. Sächs. Ges.* **20**, (1883) 599; *Ber. Sächs. Ges.* **35**, (1883) 123; *Wied. Ann.* **22**, 387; *J. B.* **1884**, 235).

III. Physiologisches Verhalten. — Pt-Verbb. wirken giftig auf den Organismus, jedoch weniger als $AuCl_3$ und $HgCl_2$. $PtCl_4$ zeigt erst bei einer Dosis von 1 Skrupel [etwa 1.25 g] deutlich giftige Wrkgg., Na_2PtCl_6 bei 1 1/2 Skrupeln. Konz. Lsgg. von $PtCl_4$ erzeugen Jucken auf der Haut und Erythem. Innerlich wird erst die Magenschleimhaut gereizt, dann auch das Gehirn affiziert. Weniger stark wirkt Na_2PtCl_6. Die therapeutische Wrkg. ist eine mischungsändernde, also dem Hg, J, Au, As analog. Doch ist Pt weniger gefährlich als Au und hat nicht die unangenehmen Neben-Wrkgg. des Hg. Sein Platz ist vor allem in der Behandlung der Syphilis und gegen rheumatische Affektionen. F. Hoefer (*Gazz. médicale* 1840, Nr. 48; *J. Pharm. Chim.* [2] 27, (1840) 213; *Pharm. C.-B.* 1841, 111). Die letale Wrkg. beim Einspritzen von Salz-Lsgg. in lebende Tiere auf das kg ist für Pt 0.027, wonach die relative Giftigkeit des Pt (die des Au = 1, die des Li = 27 gesetzt) 10 beträgt. J. Blake (*Compt. rend.* **96**, 439; *C.-B.* **1883**, 246). Empfindlichkeitsgrenze für $PtCl_4$: J. L. Lassaigne (*J. Chim. méd.* **8**, (1832) 513, 577; *Pharm. C.-B.* **1832**, 774, 914). Biologische Wrkg. der Pt-Salze in Abhängigkeit von seiner Wertigkeit: Blake (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1250). Eine Vermehrung der Zahl der NH_3-Gruppen innerhalb des Mol. der Platinbasen hat ein immer stärkeres Hervortreten einer curareähnlichen Wrkg. zur Folge. Die Art der Bindung innerhalb des Mol. und die Wertigkeit sind für die toxische Wrkg. ohne Belang. F. Hofmeister (*Arch. exp. Path.* 16, 393; *Ber.* 16, (1883) *Ref.*, 1508). — Durch große Mengen Pt wird der Gasaustausch bei der respiratorischen Tätigkeit der Gewebe (Muskeln) sehr herabgesetzt. Bei 10 mal geringerer Konz. ist ein Einfluß kaum wahrzunehmen. [Zahlenangaben im Original]. C. Foà u. A. Aggazzotti (*Biochem. Z.* 19, (1909) 59). Kolloides Pt vermehrt die Ausscheidung von Harnstoff, Harnsäure und Indoxyl und erhöht den respiratorischen Quotienten. A. Robin bzw. A. Robin u. G. Bardel (*Bull. Thér.* **1904**; **1905**; *Gaz. d'Hôpitaux* **1904**, 137). Kritik dieser Verss. bei M. Ascoli u. G. Izar (*Berl. klin. Wchschr.* 1907, 21; *Biochem. Z.* 5, (1907) 394). Subkutane Einspritzungen von kolloidem mit steriler Gelatine stabilisiertem (nicht von unstabilisiertem oder auf 100° erwärmtem) Pt steigern beim Menschen die Ausscheidung der Harnsäure beträchtlich, die des N (im Harn) nur wenig und lassen die H_3PO_4-Menge unverändert. Ascoli u. Izar. Kolloides Pt steigert die Absonderung der Magensäfte. Feigl u. Rolett (*Biochem. Z.* 7, (1908) 145). Na_2PtCl_6 (5 mg Pt in 1 ccm) bewirkt bei subkutaner oder intravenöser Injektion Harnabsonderung. W. Cohnstein (*Arch. exp. Path.* **30**, 126; *C.-B.* **1892** II, 337). — Pt-Salze wirken auf rote Blutkörperchen stark hämolytisch. Bei höheren Konzz. tritt Agglutination auf. J. Dunin-Borkowski u. Z. Szymanowski (*Anz. Akad. Krakau* **1909**, 746; *C.-B.* 1909 II, 1757). — Einw. von 1%-ig. Lsgg. von Pt-Salzen auf die einzelnen Bestandteile des Blutes: J. Jütt (*Pharm. Post* **30**, 185; *C.-B.* **1897** I, 1031). Wrkg. von Pt auf den tierischen Organismus: C. G. Gmelin (*Schw.* **43**, (1825) 110; *J. Chim. méd.* 2, (1826) 188; **3**, (1827) 388); von kolloidem auf die Entw. von infektiösen Krankheiten: A. Robin u. G. Bardel (*Compt. rend.* **138**, 783; *C.-B.* **1904** I, 1370). — Kompaktes Pt schädigt Bakterien nicht. H. Thiele u. K. Wolf (*Arch. Hyg.* **34**, **43**; *C.-B.* 1899 I, 440). Antiseptischer Wert von Pt-Salzen: Behring (*D. militärärztl. Z.* **1888**, 337; *C.-B. med. Wissensch.* 27, 120; *C.-B.* **1889** I, 614). Absterben von Bakterien auf Platin: L. Bitter (*Z. Hyg.* **69**, 483; *C.-B.* **1912** I, 1391). Beeinflussung der Platinkatalyse durch Bakterienfiltrate: E. Rosenthal u. W. Bamberger (*Z. Immunitätsforsch. u. exp. Therap.* [I] **19**, 9; *C.-B.* **1913** II, 2000). Steigerung der baktericiden Eigenschaften von organischen As-Verbb. durch Einführung von Pt in diese: Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning (*D. R.-P.* 268220 (1912); 268221 (1912); *C.-B.* **1914** I, 204). — $PtCl_4$ verursacht in durch Erwärmen auf 88° enteiweißten Schlangengift-Lsgg. braune gelatinöse, sich am Lichte schwärzende Ndd., die in Berührung mit überschüssigem $PtCl_4$ länger als 1 Stde. giftig bleiben, nach und nach aber entgiftet werden. A. Calmette (*Ann. Inst. Pasteur* **8**, 275; *C.-B.* **1894** II, 159). $PtCl_4$ als Gegengift gegen Cobra-Gift: A. Pedler (*Proc. Roy. Soc.* **27**, (1878) 17); T. L. Brunton u. J. Fayrer (*Proc. Roy. Soc.* **27**, 465; *J. B.*

1878, 1014). — Einw. von Pt-Salzen auf die Milchsäuregärung. A. CHASSEVANT u. CH. RICHET (*Compt. rend.* **117**, (1893) 673; *C.-B.* **1894** I, 169). — Pt wird durch das Zellgewebe nicht fixiert. H. DEVAUX (*Compt. rend.* **133**, 58; *C.-B.* **1901** II, 434). — H_2PtCl_6 beschleunigt die Aufnahme von O durch Lecithin nicht. T. THUNBERG (*Skandin. Arch. Physiol.* **24**, 94; *C.-B.* **1910** II, 1670). — Wrkg. von kolloidem Pt auf das Keimen von Weizen: H. MICHEELS u. P. DE HEEN (*Bull. Acad. Belg.* **1907**, 1027; *C.-B.* **1908** I, 1636). — Physiologische Wrkg. von $PtCl_4$: A. W. PELL (*J. russ. phys. Ges.* **24**, (1892) I, 334).

IV. Verwendung. — *Uebersicht*: A. Für physikalische Zwecke, S. 223. — B. Zur Herstellung von Gegenständen für chemische Operationen, S. 227. — C. Sonstige auf der Unangreifbarkeit des Metalls beruhende Verwendungen, S. 231. — D. Auf katalytische Eigenschaften des Pt gegründete Verwendungen, S. 232. — E. Anwendung für analytische Zwecke, S. 234. — F. Anwendung in der Photographie, S. 236. — G. Verschiedene Verwendungen, S. 240.

Der Verbrauch an Pt für verschiedene Industriezweige war in den Vereinigten Staaten im Jahre 1891 in kg: Elektrizität 1172.8, Zahnheilkunde 1088.6, Kolben, Retorten 279.9, Tiegel, Schalen 92.6, Juwelenindustrie 49.4, Photographie 18.5, $PtCl_4$ 12.3, Gewichte 9.2, Keramik 6.8, Federn 2.3, Uhren 1.0, Platinierung mit Pt, chirurgische Instrumente, wissenschaftliche Instrumente 10, „Oxydation" von Ag 4.7. CH. BULLMANN (*Min. Ind.* **1**, (1892) 387). — Nur der dritte Teil des verbrauchten Metalls wird wieder umgeschm.; $^2/_3$ gehen verloren. W. GEIBEL (*Festschr. Feier d. 100-jährigen Bestehens der Wetterauischen Ges. ges. Naturk., Hanau* **1908**; *C.-B.* **1908** II, 1240).

A. *Für physikalische Zwecke.* a) *Maße und Gewichte.* — In Legierung mit (meist 10 %) Ir wird Pt wegen seiner außerordentlichen Widerstandsfähigkeit als Material für Normalmaßstäbe und -Geww. verwendet. So bestehen die étalons für m und kg des Pariser Bureau international des poids et mesures aus einer solchen Legierung. Im einzelnen: ANONYMUS (*Chem. N.* 5, (1862) 64); J. BOSSCHA (*Ann. Ec. Polyt. Delft* **1**, (1885) 65; 2, (1886) 1); O. J. BROCH, H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. J. S. STAS (*Ann. Chim. Phys.* [5] 22, (1881) 120); G. W. C. KAYE (*Proc. Roy. Soc.* [A] **85**, 430; *C.-B.* **1911** II, 1189) [Vorteile und Nachteile für die Darst. von Standardmaßeinheiten]; G. MATTHEY (*Compt. rend.* **83**, (1876) 1090; *Am. Chemist* 7, (1877) 324); A. C. OUDEMANS bei BOSSCHA [Analyse der verwendeten Pt-Ir-Legierung]; SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* **83**, (1876) 1091; *J. russ. phys. Ges.* [I] **8**, (1876) 227); SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. E. MASCART (*Ann. Ecol. norm.* 8, (1879) 9; *Ann. Chim. Phys.* [5] 16, (1879) 506; *Compt. rend.* **88**, (1879) 210; *Dingl.* **232**, (1879) 547); STAS u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Procès verbaux comité intern. poids mesur.* **1877, 1878, 1879**); J. VIOLLE (*Compt. rend.* **108**, 894; *C.-B.* **1889** I, 807).

b) *Optisches.* — Platin läßt sich als dünner glänzender Belag auf Glas anbringen und so zu Spiegeln benutzen. [Darst. solcher Spiegel s. bei Formen des Pt, S. 54]. Auch die polierte Fläche des Ueberzuges auf anderen Metallen oder beliebigen Unterlagen wird direkt als Spiegel verwendet. Die Anwendung der Spiegel aus platiniertem Glase nach CRESWELL u. TAVERNIER empfahl A. SALVÉTAT (*Bull. soc. d'encourag.* **1865**, 526; *Dingl.* **180**, (1866) 39; *D. Industr.-Ztg.* **6**, (1865) 494). Die Zerstäubung von Pt durch elektrische Entladung in der Leere benutzt zur Darst. von Spiegeln A. W. WRIGHT (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **13**, (1877) 52; **14**, (1877) 171). Eine Einrichtung zur Herst. von Platinspiegeln durch Kathodenzerstäubung beschreibt G. RÜMELIN (*Physikal. Z.* **13**, (1912) 1222; *C.-B.* **1913** I, 485). Beschreibung eines 1865 von DODÉ hergestellten und noch 1887 völlig unveränderten Spiegels bei ANONYMUS (*Scient. Amer.* **57**, (1887) 56; *Repert. anal. Chem.* 7, (1887) 720). Ueber Dodé's Platinspiegel s. ferner ANONYMUS (*Quart. J. Sc.* 2, (1865) 497); über Platinspiegel überhaupt P. WEISKOPF (*Deutsche Gewerbe-Ztg.* **30**, (1865) Nr. 8; *Chem.-techn. Repert.* **4**, (1865) II, 40). Auch Pt-Cu-Legierungen werden zur Darst. von Metallspiegeln und optischen Instrumenten benutzt. BISCHOFF (*Das Kupfer*, 298). — Den Gebrauch von feinen Platindrähten als Kreuz in Teleskopen empfahl H. F. READ (*Min. Soc. Press*; *Polyt. Notizbl.* **40**, 223; *Repert. anal. Chem.* **8**, 414; *J. B.* **1885**, 2044; *C.-B.* **1885**, 832). — Verwendung von glühendem Platin als Lichteinheit: ANONYMUS (*Wied. Ann.* **22**, 616; *J. B.* **1884**, 281); J. C. DRAPER (*D. Industr. Ztg.* **1872**, 328; *C.-B.* **1872**, 622); W. A. HARWOOD u. J. E. PETAVEL (*Proc. Roy. Soc.* [A] **86**, 409; *C.-B.* **1912** II, 85); F. VON HEFNER-ALTENECK (*J. Gasbel.* **16**, (1886) 3; *Dingl.* **262**, (1886) 25); J. KURLBAUM (*Ber. Berl. Akad.* **1894**, 1; *Verh. d.*

physik. Ges., 14. Juni **1895**); E. LIEBENTHAL (*Z. angew. Chem.* **1888**, 609); PETAVEL (*Electrician* **50**, 1012; *Ann. Phys. Beibl.* **27**, (1903) 1079); SCHINZ (*Chem. N.* **21**, (1870) 35); L. SCHWENDLER (*J. Asiat. Soc. Bengal.* **48**, (1879) II, 83; *Phil. Mag.* [5] **8**, (1879) 392; *Scient. Amer.* **41**, (1879) 216; *Chem. Ztg.* **3**, (1879) 650; *Dingl.* **235**, (1880) 271; *Nat.* **21**, (1880) 158); W. SIEMENS (*Ber. Berl. Akad.* **1884**, 601; *Wied. Ann.* **22**, (1884) 304; *Elektrot. Z.* **1884**, 244; *Dingl.* **252**, (1884) 529; **254**, (1884) 122); J. TROWBRIDGE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **30**, 128; *J. B.* **1885**, 301); J. VIOLLE (*Compt. rend.* **98**, (1884) 1032; *Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 373; *Dingl.* **254**, (1884) 499; *Chem. Ztg.* **9**, (1885) 249). — Zur Sichtbarmachung von Röntgenstrahlen wird die durch sie erregte Fluoreszenz von $BaPt(CN)_4$ benutzt. Schon in seiner ersten Mitteilung hatte RÖNTGEN darauf aufmerksam gemacht. [Diese und die folgenden Angaben nach *J. Phot.* **11**, (1897) 92.] Das $BaPt(CN)_4$ wandte auch SALVIONI in seinem Kryptoskop an. Statt $BaPt(CN)_4$ wurde $K_2Pt(CN)_4$ benutzt von J. MACINTYRE (*Nat.* **53**, (1895) 523; *19. März* **1896**; *Prometheus* **1896**, 445); JACKSON u. GOLDSTEIN. (Kein Platinsalz, sondern Calciumwolframat (mit dem SWINTON (*Brit. J. Phot.* **1896**, 291) im Gegensatz zu EDER u. VALENTA bessere Ergebnisse als mit $BaPt(CN)_4$ erzielte) wendet EDISON in seinem Fluoroskop an.) Als bestes Fluoroszenzmittel empfiehlt H. JACKSON (*Proc. Chem. Soc.* **1896**, 57; *The phot. J.* **20**, (1896) 327) das $K_2Pt(CN)_4$, während die meisten anderen Experimentatoren $BaPt(CN)_4$ vorziehen. Ueber ein besonders wirksames Präparat von $BaPt(CN)_4$ berichtet BANNOW (*Phot. Wochenbl.* **1896**, 94), welche Angabe EDER u. VALENTA (*Phot. Corresp.* **1896**) bestätigen. [Näheres in der medizinischen Literatur, auf die hier nur hingewiesen werden kann.] — Polarisationsapparat mit $MgPt(CN)_4$: E. LOMMEL (*Ber. Erl.* **13**, (1881) 31; *Wied. Ann.* **13**, (1881) 347).

c) *Temperaturmessung.* — Die verschiedenen Methoden beruhen auf den thermoelektrischen Eigenschaften des Metalls, auf der Aenderung seines Widerstandes mit der Temp. und auf der von glühendem Pt ausgesandten Strahlung, wenn man von den weniger wichtigen Anwendungen auf Grund der Schmpp. verschiedener Legierungen mit Au oder der Wärmeausdehnung absieht.

α) *Thermoelemente.* — [Vgl. hierzu den Abschnitt thermoelektrisches Verhalten des Pt (S. 109ff.) und die bei Legierungen des Rh mit Pt gebrachten Angaben.] — Am meisten benutzt wird das Thermoelement von LE CHATELIER, das aus Pt und einer 10 % Rh und 90 % Pt enthaltenden Legierung besteht. — Unter Beobachtung der notwendigen Vorsichtsmaßregeln sind Thermoelemente aus Pt und Rh frei von Fehlern bis 0.005 %, also weniger als $^1/_{20}$° bei 1000°. W. P. WHITE (*Phys. Rev.* **23**, (1906) 474). Ueber Aenderung der Thermo-EMK. einer Legierung von 90 % Pt und 10 % Rh gegen Pt beim Glühen infolge der auftretenden Zerstäubung s. L. HOLBORN, F. HENNING u. L. AUSTIN (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* **4**, (1904) 95) [Zahlenangaben im Original]. Thermoelemente von Pt, 90 Pt—10 Rh, 90 Pt—10 Ir, nach der Formel $\varepsilon = a + bt + ct^2$ bei 3 Punkten kalibriert, liefern zwischen 200° und 1100° Werte, die von denen der Pt-Widerstandsthermometer nur um höchstens 0.3° abweichen. C. W. WAIDNER u. G. K. BURGESS (*Bull. Bur. Stand.* **6**, 149; *C.-B.* **1910** I, 1678). Ueber das Le Chatelier'sche Thermoelement s. ferner: E. T. ALLEN bei WHITE (*a. a. O.*, 465); C. BARUS (*Die physikal. Behandl. und die Messung hoher Tempp., Leipzig* **1892**, 41; *Phil. Mag.* [5] **29**, (1890) 141; **34**, (1892) 15, 376; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **39**, (1890) 478); BRONIEWSKI u. HACKSPILL (*Compt. rend.* **153**, (1911) 814; *C.-B.* **1912** II, 70); CHASSAGNY u. ABRAHAM (*Compt. rend.* **111**, (1890) 602, 732); LE CHATELIER (*Compt. rend.* **102**, (1886) 819; *Bull. soc. chim.* [2] **45**, (1886) 482; **47**, (1887) 2, 300; *J. Phys.* [2] **6**, (1887) 23; *Sixième Congrès Industr. des gaz, Paris, Juni* **1888**); J. MC CRAE (*Wied. Ann.* **55**, (1895) 95); W. C. HERAEUS (*Chem. Ztg.* **18**, (1894) 1997; *C.-B.* **1895** I, 195); HERAEUS, KAISER u. SCHMIDT (*Z. Instrum.* **15**, (1895) 373); HOLBORN u. DAY (*Ber. Berl. Akad.* **1899**, 691; *Ann. Phys.* [4] **2**, (1900) 519); HOLBORN u. WIEN (*Wied. Ann.* **47**, (1892) 107; **56**, (1895) 384); LINDECK u. ROTHE (*Z. Instrum.* **20**, (1900) 285); SCHÖNTJES (*Arch. phys. nat.* [4] **5**, (1898) 136); STANSFIELD (*Phil. Mag.* [5] **46**, (1898) 59); H. VON WARTENBERG (*Verh. d. physik. Ges.* **12**, 121; *C.-B.* **1910** I, 1099). — Thermoelemente aus Te-Pt sind 28 mal so empfindlich wie solche aus Pt-Konstantan. [Näheres im Original.] L. W. AUSTIN (*Physikal. Z.* **12**, (1911) 1226; *C.-B.* **1912** I, 466). — Das Thermoelement Fe-Pt wurde zur Temp.-Messung empfohlen von POUILLET (*Compt. rend.* **3**, (1836) 782) und sehr genau untersucht von SCHINZ (*Dingl.* **175**, (1865) 85; **179**, (1866) 436). REGNAULT (*Rel. des Expérim.* **1**, (1845) 246, *Paris* **1847**) und ROSETTI (*Ann. Chim. Phys.* [5] **17**, (1879) 177) erhielten aber damit keine guten Ergebnisse.

Die Kombination Pt-Cu wurde benutzt von JOLLY (*Phil. Mag.* [3] **19**, (1841) 391), die Kombination Pt/Argentan empfohlen von DEWAR (*Proc. Roy. Soc.*; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **20**, (1905) 153); ein Thermoelement Pt-Pd von E. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [3] **68**, (1863) 49). Statt einer Legierung von Pt und Rh wandte eine solche von Pt mit 20 % Ir gegen Pt an BARUS. Vgl. die Arbeiten von TAIT (*Trans. Edinb. Soc.* **27**, (1872/73) 125); BRAUN (*Phil. Mag.* [5] **19**, (1885) 495).

β) Widerstandsthermometer. *β¹) Allgemeine und zusammenfassende Angaben.* — CALLENDAR (*Proc. Roy. Soc.* **41**, 231; *Phil. Trans.* **178**, 160; *Wied. Ann. Beibl.* **11**, (1887) 269; *Engng.* **77**, (1904) 336, 370, 402); LE CHATELIER u. O. BOUDOUARD [die zweite Aufl. gemeinsam mit BURGESS] (*Mesure des Temp. élevées, Paris* **1900**; 2. Aufl. **1904**); P. CHAPPUIS u. J. A. HARKER (*Trav. Mém. Bur. intern. poids mesur.* **12**, (1900) 1); C. M. CLARKE (*Electr.* **38**, (1896/97) 175, 241, 273, 371, 747); A. A. DECKERT (*Elektrochem. Z.* **18**, (1912) 91, 126, 160); L. HOLBORN u. F. HENNING (*Ann. Phys.* [4] **26**, 833; *C.-B.* **1908** II, 1230); C. W. SIEMENS (*Phil. Mag.* [4] **42**, 150; *Dingl.* **201**, 42; *D. Ind.-Ztg.* **1870**, 407; *C.-B.* **1870**, 767; *Proc. Roy. Soc., 25. April* **1871**; *Chem. N.* **23**, 219; *C.-B.* **1871**, 353; *Chem. N.* **26**, 152; *C.-B.* **1872**, 721; *Dingl.* **209**, (1873) 419; **210**, (1873) 176; **217**, (1875) 291); WAIDNER u. BURGESS.

β²) Genauigkeit. — Durch den Widerstand eines Thermometers aus reinem Pt, das nach den Callendar'schen Formeln bei 0°, 100° und 444.70° kalibriert ist, können Tempp. zwischen 0° und 1100° mit demselben Maße von Reproduzierbarkeit bestimmt werden wie und in Uebereinstimmung mit der gewöhnlich angenommenen Gas-Skala. Thermometer aus unreinem Pt geben die Temp. nicht so genau an. Die Abweichungen gegenüber reinem Pt wachsen mit der Unreinheit des Metalls. Durch Kalibrierung bei einer vierten Temp. läßt sich jedoch auch bei unreinem Pt sehr nahe Uebereinstimmung mit den Tempp. des reinen Pt herbeiführen. [Zahlen im Original.] WAIDNER u. BURGESS (*a. a. O.*, 193). Die Thermometer sind über einen Temp.-Bereich von nahe 2000° gut benutzbar, doch muß jedes auf seine Konstanten geprüft werden. J. H. D. DICKSON (*Phil. Mag.* [5] **44**, (1897) 445). Genauigkeit etwa 0.5 ‰. W. JAEGER u. H. VON STEINWEHR (*Z. physik. Chem.* **53**, 153; *C.-B.* **1905** II, 1149). Bei 1000° beginnt Einbuße an Genauigkeit. W. P. WHITE (*Phys. Rev.* **23**, (1906) 457). Durch das Platinthermometer läßt sich die kalorimetrische Meßgenauigkeit erhöhen. JAEGER u. VON STEINWEHR (*Verh. d. physik. Ges.* **5**, (1903) 353). Ueber die Empfindlichkeit s. JAEGER (*Z. Instrum.* **26**, (1906) 278). Ueber die Genauigkeit von Pt-Ag-Widerständen für Temp.-Messungen s. H. T. BARNES (*Proc. Roy. Soc.* [A] **86**, 330; *C.-B.* **1912** I, 1686).

β³) Vergleich mit andern Thermometern. — Mit verschiedenen Thermometern: L. HOLBORN (*Ann. Phys.* [4] **6**, (1901) 242); mit Gas-Thermometern: P. CHAPPUIS (*Phil. Mag.* [5] **50**, (1890) 433); P. CHAPPUIS u. J. A. HARKER (*Proc. Roy. Soc.* **65**, (1899) 377; *Phil. Trans.* [A] **194**, (1900) 37; *Trav. Mém. Bur. intern. poids mesur.* **1902**, 89; *Rep. Brit. Assoc.* **1899**, 243; *J. Phys.* [3] **10**, (1901) 20; *Z. Instrum.* **20**, (1900) 303); J. A. HARKER (*Phil. Trans.* [A] **203**, (1904) 343) [auch Thermoelemente]; mit dem Wasserstoffthermometer: L. HOLBORN u. W. WIEN (*Ber. Berl. Akad.* **1896**, 673; *Wied. Ann.* **59**, (1896) 215); MÉLINK (*Proc. Acad. Amst.* **4**, (1902) 495; *Com. Phys. Labor. Leyden* 77, (1902) 1); H. KAMERLINGH ONNES, C. BRAAK u. J. CLAY (*Proc. Acad. Amst.* **10**, (1907) 422; *Com. Phys. Labor. Leyden* **101**, (1908) 11); F. HENNING (*Ann. Phys.* [4] **40**, (1913) 635); mit H-, He-, und N-Thermometern: HOLBORN u. F. HENNING (*Ann. Phys.* [4] **35**, 761; *C.-B.* **1911** II, 653); mit dem H- und Au-Thermometer: MÉLINK (*Proc. Acad. Amst.* **7**, (1904) 290; *Com. Phys. Labor. Leyden* **93**, (1904) 1); H. KAMERLINGH ONNES u. J. CLAY (*Proc. Acad. Amst.* **9**, (1906) 207; *Com. Phys. Labor. Leyden* **95**, (1906) 37, 49); mit Hg-Thermometern: bei niedrigen Tempp., E. H. GRIFFITHS (*Rep. Brit. Assoc.* **1890**, 130); mit dem Normalthermometer zwischen 444° und — 190°. M. W. TRAVERS u. A. G. C. GWYER (*Proc. Roy. Soc.* **74**, (1905) 528; *Z. physik. Chem.* 52, (1905) 437). Vergleich von Rowlands' Hg-Thermometern mit Callendar-Griffiths' Pt-Thermometern: WAIDNER u. F. MALLORY (*Johns Hopkins University Circ.* **16**, (1897) 42; *Phil. Mag.* [5] **44**, (1897) 165; **48**, (1899) 1; *Phys. Rev.* **8**, (1899) 193). — Platinwiderstände und Petroläther-Thermometer: HOLBORN (*Z. Instrum.* **19**, (1899) 123; *Ann. Phys.* [4] 6, (1901) 242). Reduktion von tiefen Tempp. des Platinwiderstandthermometers auf Luftthermometer: J. D. H. DICKSON (*Phil. Mag.* [5] **45**, (1898) 525). Vergleich der Thermo-EMK. mit dem Widerstand: H. M. TORY (*Rep. Brit. Assoc.* **1897**, 588).

β^4) *Untersuchungen und Kontrolle.* — Allgemeine Unters. von Platinwiderstandsthermometern: C. Chree (*Proc. Roy. Soc.* 67, (1900) 3). Prüfung des Thermometers von Siemens: Williamson, Thomson, Maxwell, Foster, Abel, Jenkin, Siemens, Sabine (*Rep. Brit. Assoc.* 1874, 242). Kontrolle von Platinthermometern: Physik.-Techn. Reichsanst. (*Z. Instrum.* 14, (1894) 304). Vergleich von Thermometern verschiedener Reinheitsgrade: A. Toby (*Phil. Mag.* [5] 50, (1900) 421).

β^5) *Konstruktives und Apparatives.* — R. Appleyard (*Chem. N.* 72, (1895) 267; *Phil. Mag.* [5] 41, 62; *C.-B.* 1896 I, 465); T. Barnes u. D. Mc Intosh (*Phil. Mag.* [6] 6, 350; *C.-B.* 1903 II, 781); H. F. W. Burstall (*Phil. Mag.* [5] 40, (1895) 282); H. L. Callendar (*Phil. Mag.* [5] 32, (1891) 104; *Z. angew. Chem.* 1892, 428; *Z. physik. Chem.* 8, (1891) 572); A. Campbell (*Phil. Mag.* [6] 9, (1905) 713); A. A. Deckert (*Elektrochem. Z.* 18, 91, 126, 160; *C.-B.* 1912 I, 1414); E. Haagn (*Z. angew. Chem.* 20, (1907) 565); Harris (*Electr.* 62, (1908) 430); W. C. Heraeus (*D. R.-P.* 186021 (1906); *C.-B.* 1907 II, 1041); Kučera (*Physikal. Z.* 2, (1901) 381); Siemens (*Dingl.* 217, 291; *C.-B.* 1875, 642); J. G. L. Stern (*Z. physik. Chem.* 65, 667; *C.-B.* 1909 I, 1299); M. Thiessen (*Z. Instrum.* 23, (1903) 363); A. W. Witkowski (*Phil. Mag.* [5] 41, (1896) 312).

β^6) *Anwendungsgebiete.* — Allgemeines über Temp.-Messungen mit Platinwiderstandsthermometern: H. L. Callendar (*Phil. Mag.* [5] 47, (1899) 191, 519; *Z. Instrum.* 19, (1899) 185). Ueber Widerstandsmessung dabei: H. Edwards (*Proc. Am. Acad.* 40, (1905) No. 14; *Contrib. Jefferson Phys. Labor.* 2, (1904) 549). Erleichterung von Temp.-Messungen damit. E. B. H. Wade (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 9, (1898) 526; *Wied. Ann. Beibl.* 23, (1899) 693). Kalibrierung durch den Sdp. des Schwefels. Callendar u. E. H. Griffiths (*Proc. Roy. Soc.* 49, (1890) 56; *Phil. Trans.* [A] 182, (1892) 43, 119). Vorschläge für eine auf dem Platinwiderstandsthermometer beruhende Temp.-Skala. Callendar (*Rep. Brit. Assoc.* 1899, 242). Bestimmung hoher Tempp., C. T. Heycock u. F. H. Neville (*J. Chem. Soc.* 57, (1890) 376; 67, (1895) 160, 1024; *Phil. Trans.* [A] 189, (1897) 25); niedriger. Griffiths u. G. M. Clark (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 8, (1892) 2; *Phil. Mag.* [5] 34, (1892) 515); J. Dewar (*Proc. Roy. Soc.* 73, (1904) 244). Kalorimetrische Messungen. W. Jaeger u. H. von Steinwehr (*Verh. d. physik. Ges.* 5, (1903) 353; *Z. Instrum.* 26, (1906) 237). Anwendung bei der exakten Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents, Griffiths (*Phil. Trans.* [A] 184, (1893) 361); bei Mol.-Gew.-Best. mittels Sdp.-Erhöhung anstelle des Beckmannschen Thermometers, H. T. Barnes, E. H. Archibald u. D. Mc Intosh (*J. Am. Chem. Soc.* 27, 47; *C.-B.* 1905 I, 709); zur Bestimmung einiger Sdpp. und Schmpp., Griffiths (*Phil. Trans.* [A] 182, (1891) 143; *Chem. N.* 63, (1891) 1; *J. Chem. Soc.* 60, (1891) 1146; *Z. anal. Chem.* 31, (1892) 549); des Sdp. des Wasserstoffs, Dewar (*Proc. Roy. Soc.* 64, 227; *Proc. Chem. Soc.* 15, 70; *C.-B.* 1899 I, 819, 916); der Verbrennungswärme organischer Substanzen, E. Fischer u. F. Wrede (*Ber. Berl. Akad.* 1908, 129; *C.-B.* 1908 I, 932); in der Metallurgie. R. A. Hadfield, J. E. Stead u. B. H. Brough (*Ir. Steel Mag.* 1904, 77; *Report to Iron and Steel Inst.*; *Electr.* 53, (1904) 557).

β^7) *Weitere Literaturnachweise.* — [Zum Teil nach Waidner u. Burgess.] — Barnes (*Ice Formation, London* 1906; *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 2, (1906) 197); Barus (*Rapports au Congrès Intern. de Phys., Paris* 1900, I, 170); O. M. Becker (*Eng. Mag., Mai-Juni* 1909); E. Braun (*Elektrot. Z.* 9, 421; *Z. angew. Chem.* 1888, 570; *J. B.* 1888, 371); Burstall (*Proc. Inst. Mech. Eng.* 1901, 1031); H. L. Callendar (*Iron Steel Inst.* 1892, 164; *St. u. Eisen* 12, 606; *C.-B.* 1892 II, 385; *El. Rev. Lond. 2. Septemb.* 1910; *El. World* 56, (1910) 692); H. L. Callendar u. W. E. Dalby (*Proc. Roy. Soc.* [A] 80, (1907) 57); H. L. Callendar u. E. A. Griffiths (*Chem. N.* 63, 1; *C.-B.* 1891 I, 252); Callendar u. Nicholson (*Proc. Inst. C. E.* 1898, 131); Carey Foster (*Nat.* 50, (1894) 399); P. Chroustchoff (*Compt. rend.* 131, (1900) 883; 132, (1901) 955); C. R. Darling (*Engng., 14. Juni* 1907); H. Darwin (*Astrophys. J.* 20, (1904) 347; *Engng.* 79, (1905) 329); H. C. Dickinson u. E. F. Mueller (*Bull. Bur. Stand.* 3, (1907) 641); F. Dreyra (*Ann. Polyt. Inst. Pétersb.* 3, (1905) 515); Griffiths (*Nat.* 53, (1896) 389); B. Hopkinson (*Engng.* 81, (1906) 777; *Phil. Mag.* [6] 13, (1907) 84); E. T. Northrup (*Proc. Am. Inst. E. E.* 25, (1906) 219; *Proc. Am. Electrochem. Soc., Mai* 1909); A. A. Rambaut (*Phil. Trans.* [A] 195, (1898) 235); W. Rosenhain (*Electro-Chem., Juni* 1901); H. Schutz (*Z. Ver. d. Ingen., 30. Januar* 1904); J. S. Shearer (*Phys. Rev.* 15, (1902) 243); C. W. Waidner (*Proc. Soc. Engs., Western Penns.* 20, (1904) 313); Waidner u. Dickinson (*Phys. Rev.* 19, (1904) 51); Whipple (*Proc. Cleveland Inst. Eng., Dezember* 1904; *Engng.* 80, (1905) 813; *J. West. Soc. Eng., April* 1907; *Iron Age, 7. Februar* 1907).

γ) *Optische Temperaturmessung.* — Eine Tabelle, in der die Farbe des Pt bei verschiedenen, mit dem Luftthermometer gemessenen Tempp. angegeben ist, stellte Pouillet (*Compt. rend.* 3, (1836) 782) zusammen. Spektrometrische Messung hoher Tempp. durch Platinfolie: A. Crova (*Compt. rend.* 87, 979; *J. B.* 1878, 68). [Neuere Angaben über den Zusammenhang der von glühendem Pt ausgehenden Strahlung mit der Temp. s. S. 89.]

δ) *Verschiedenes.* — Zur Bestimmung von hohen Schmpp. legt man eine geringe Menge der Substanz auf einen Platindraht und erhitzt ihn durch einen stetig stärker werdenden elektrischen Strom, bis die Probe schm. Die Kalibrierung erfolgt durch bekannte Schmpp. Gemessen wird die Stromstärke oder die Verlängerung des Drahts. JOLY bei O. D. CHWOLSON (*Lehrb. Physik, Braunschweig* **1905**, III, 70). Der Apparat ist bequem und liefert genaue Ergebnisse. W. RAMSAY u. N. EUMORPHOPOULOS (*Phil. Mag.* [5] **41**, (1896) 360). S. a. C. H. BURGESS u. A. HOLT (*Proc. Roy. Soc.* [A[**74**, (1904) 285; *C.-B.* **1905** I, 208). — Die Verwendung der Ausdehnung des Pt durch die Wärme zur Temp.-Messung wurde vorgeschlagen von TREMESCHINI (*Portefeuille économ. Mach.* **9**, (1884) 64; *Dingl.* **254**, (1884) 158). S. a. H. F. KELLER (*J. Franklin Inst.* **174**, (1912) 542). [Daten über die Abhängigkeit der Ausdehnung des Pt von der Temp. s. S. 78.] — Durch die Schmpp. verschiedener Legierungen von Pt mit Ag und mit Au bestimmte PRINSEP (*Ann. Chim. Phys.* **41**, (1829) 247; *Pogg.* **13**, (1828) 576; **14**, (1828) 529) höhere Tempp. Ueber diese Art der Temp.-Messung (Pt-Au-Legierungen) s. a. ERHARDT (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **38**, (1879) 126); ANONYMUS (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **41**, (1882) 477; **45**, (1886) 119, 343; **46**, (1887) 150); SEGER (*Berg- u. hüttem. Ztg.* **44**, (1885) 181, 303; **45**, (1886) 215). — Anwendung von Pt in Pyrometern: J. C. HOADLEY (*J. Franklin Inst.* [3] **84**, (1882) 91, 169); in einem Wasserkalorimeter: HOADLEY (*J. Franklin Inst.* [3] **84**, (1882) 252; *Chem. N.* **47**, (1883) 171). — Ueber die teilweise Vorwegnahme des Daniell'schen Platinpyrometers durch Guyton s. ANONYMUS (*Edinb. J. Sc.* 2, (1825) 338). — Zusammenstellung der Anwendungen in der Thermometrie: F. FISCHER (*Dingl.* 225, 272; *C.-B.* **1877**, 760).

d) *Verschiedene elektrische Anwendungen.* — S. a. unter B, c), C, a) und C, b).] — Unters. über die Eignung des Pt-Ir-Drahts zur Anfertigung von Normalwiderstandseinheiten: J. KLEMENČIČ (*Ber. Wien. Akad.* [II] **97**, 838; *Chem. Ztg.* **12**, 1080; *J. B.* **1888**, 369). Widerstände aus Steingut mit einer Pt-Si-Decke von Heraeus: F. HABER (*Z. Elektrochem.* **7**, 269; *C.-B.* **1900** II, 1253). Pt-Si-Widerstände: V. RODT (*Elektrot. Z.* **21**, (1900) 847). Die Ausdehnung eines Platinsilberdrahts durch die Joule'sche Wärme von Wechselströmen wird in den Hitzdrahtmeßinstrumenten von Hartmann u. Braun zur Messung der Stromstärke von Wechselströmen benutzt. L. GRAETZ (*Die Elektricität und ihre Anwendungen*, 11. Auflage, *Stuttgart* **1904**, 384). — Ventilzelle Al-Pt in 10%ig. Lsg. von Alaun: A. CAPPADORO (*Gazz. chim. ital.* **36**. (1906) II, 693; *C.-B.* **1907** I, 1302). Pt als Gleichrichter: CAMPETTI (*Atti di Torino* **1901**, 251). S. a. die Angaben von W. L. HILDBURGH (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, 300; *C.-B.* **1900** II, 75); J. L. R. MORGAN u. HILDBURGH (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, 304; *C.-B.* **1900** II, 76); MORGAN u. W. A. DUFF (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, 331; *C.-B.* **1900** II, 362). [Näheres bei Elektrolyse, Abschnitt C, d), S. 208.] — Als Detektor: L. W. AUSTIN (*Bull. Bur. Stand.* **2**, (1906) 261). — Konterbatterie aus Pt für Telegraphenlinien: H. JACOBI (*Compt. rend.* **49**, (1859) 610). — Herst. von Kontaktplättchen oder -stiftchen aus Platin: SIEMENS u. HALSKE (*D. R.-P.* 203904 (1907); *C.-B.* **1908** II, 1756). — Ein Kontakt Pt-Chalcopyrit hat sich bewährt zum Empfang der drahtlosen Signale. C. TISSOT (*Compt. rend.* **147**, 237; *C.-B.* **1908** II, 1228).

B. *Zur Herstellung von Gegenständen für chemische Operationen.* a) *Als Gefäßmaterial.* α) *Allgemeines.* — Das Pt hat für chemische Gerätschaften die folgenden Vorzüge vor anderen Metallen: Es widersteht gleich dem Au und Ag der Oxydation an der Luft beim Glühen und ist dabei fester und strengflüssiger; es wird weder von S noch von Hg angegriffen; es löst sich nicht in einfachen Säuren, sodaß HNO_3 und H_2SO_4 darin gekocht werden können; auch in Königswasser löst es sich viel langsamer als Au. Um Platingefäße zu prüfen, koche man sie zuerst mit HCl und dann mit HNO_3 aus, und untersuche ob und was diese Säuren daraus aufnehmen. STIEREN (*Repert.* **39**, (1827) 1). — Neue Platintiegel erleiden, ehe durch wiederholtes Glühen das Gew. ziemlich konstant bleibt, beim Glühen anfänglich bedeutende Gewichtsverluste, TH. BEILSTEIN (*J. russ. phys. Ges.* **12**, 298; *C.-B.* **1880**, 614); wegen eines Gehalts an Os. Durch das allmähliche Entweichen des Os erklärt sich auch das allmähliche Spröde- und Brüchigwerden der Platintiegel. G. C. WITTSTEIN (*Dingl.* **179**, (1866) 299; *Arch. Pharm.* [2] **125**, (1866) 242; *Vierteljahrsschr. prakt. Pharm.* **15**, (1866) 14; *Z. anal. Chem.* **5**, (1866) 98). Beim Glühen über einer rußenden oder mit nur ungenügender Luft vermischten Flamme bedeckt sich Pt oberflächlich mit Platinkarbid, das in den luftreicheren Teilen der Flamme wieder verbrennt und die Oberfläche des Pt matt und aufgelockert zurückläßt. Diese vorübergehende B. von Platinkarbid veranlaßt,

insofern es selbst oder das bei seiner Verbrennung übrigbleibende lockere Pt durch die Flamme fortgerissen wird, den Gew.-Verlust der Platintiegel beim Glühen (nicht ein Os-Gehalt des Pt). S. hierzu im einzelnen BERZELIUS (*Lehrb.* 3. Aufl., 3, 240); STOLBA (*Polyt. Notizbl.* 25, 365; *Abh. böhm. Ges.* [6] 4, 4; *Dingl.* **198**, 177; *Chem. N.* 22, 275; *Z. anal. Chem.* **10**, 333; *J. B.* **1870**, 923). — Zur Schonung der Platingefäße ist Folgendes zu beachten: Sie werden angegriffen durch wss. Cl und Gemische von HCl mit HNO_3 oder H_2CrO_4, H_2SeO_4 und ihren Salzen, mit Braunstein und andern Peroxyden. Man darf darin kein Metall nahe bis zum Schmp. erhitzen, sonst bildet es mit dem Pt eine schmelzbare Legierung und durchbohrt das Gefäß, besonders leicht As, Sb, Te, Bi, Zn, Cd, Sn, Pb, und bei stärkerer Hitze auch Cu und Ag. Ebenso wirken die Oxyde dieser Metalle, auch die Arsenate und Antimonate, wenn ein reduzierender Körper vorhanden ist, wie C oder CO, besonders beim Weißglühen, in welchem Falle auch die Oxyde des Ni, Co und Cu schaden können. Beim Schm. von H_3PO_4 und Phosphaten in Pt besteht dieselbe Gefahr, sofern bei Einw. von C leichtflüssiges Platinphosphid entsteht. Beim Schm. eines Alkalisulfids oder -cyanids in Pt wird viel davon aufgenommen. Beim Glühen der Platintiegel im freien Kohlenfeuer tritt aus der Kohlenasche reduziertes Si in den Tiegel und macht ihn spröde und zum Reißen geneigt. Beim Glühen von KOH oder K_2CO_3 in Pt oxydiert sich dieses langsam, aber doch schneller als Ag oder Au, unter B. von Kaliumplatinoxyd; ebenso bei NaOH und noch mehr bei LiOH. In reinen Platingefäßen darf man, bei Abhaltung reduzierender Stoffe, H_3PO_4 schm. STIEREN. Erst nach mehr als 1000 Schmelzungen werden sie spröde. Enthalten sie aber As, wie dieses bei der Darst. nach dem Jannetty'schen Verfahren der Fall ist, so werden sie zwar nicht durch die aus Knochenasche durch H_2SO_4, aber durch die aus P durch HNO_3 dargestellte H_3PO_4 angegriffen. Sie laufen zuerst blau an und werden zerfressen bis zur Durchlöcherung. Hierbei färbt sich die schm. H_3PO_4 gelb und bedeckt sich mit einem metallglänzenden Schaum, der dann unter brauner Färbung der Säure verschwindet. Aus der in W. gelösten Säure fällt H_2S Platinsulfid mit Arsensulfid. STIEREN. Die chemische Zus. der Platintiegel spielt bei ihrer Zerstörung durch Phosphoranalysen keine Rolle. W. C. HERAEUS (*Z. angew. Chem.* **1902**, 917: *C.-B.* **1902** II, 1013). Die Haltbarkeit von für Phosphatanalysen verwendeten Platintiegeln ist beträchtlich größer, wenn sie, statt über der Flamme, im elektrischen Tiegelofen erhitzt werden. F. HAUSSDING (*Chem. Ztg.* **30**, 60; *C.-B.* **1906** I, 874). — GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherches* **1**, 292) nahmen war, daß Platintiegel beim Schm. von schwefelsäurehaltiger Borsäure darin schnell durchlöchert wurden. Wahrscheinlich enthielten auch ihre Tiegel As. Wenigstens hat GMELIN diese Schmelzung häufig ohne Beschädigung der Tiegel vorgenommen. — Leichte Zerstörbarkeit von Platingefäßen: G. BISCHOF (*Schw.* **64**, 123; *Pharm. C.-B.* **1832**, 126). Ursache der Zerstörung von Platingefäßen: W. C. HERAEUS (*Z. angew. Chem.* 20, 1892; *C.-B.* **1907** II, 1886). Abnutzung von Platinschalen: P. VIETH (*Analyst* **13**, 122; *Z. angew. Chem.* **1888**, 453; *C.-B.* **1888**, 1147). Anwendung von Schutztiegeln um die gebrauchten Platintiegel: aus Platin, FR. STOLBA (*Ber. Böhm. Ges.* **1873**, 325; *Z. anal. Chem.* 13, 309; *C.-B.* **1874**, 114); aus Nickel, THORNTON JR. (*J. Ind. Eng. Chem.* **3**, (1911) 419); aus Magnesit. DOERINKEL (*Metall.* **8**, (1911) 202). Schutzkapseln für Platinschalen und Schmelztiegel: H. PETRZILKA (*Z. angew. Chem.* **1894**, 255; *Z. anal. Chem.* **33**, 724; *C.-B.* **1894** I, 986). — Anfertigung von Platintiegeln durch Faltung von Folie wie Filtrierpapier. H. N. WARREN (*Chem. N.* **64**, (1891) 146; *Z. anal. Chem.* **31**, (1892) 310). — Verbesserte Platingefäße: M. PRENTIA (*Ber.* **10**, (1871) 1170). — Platinschale mit Zuglöchern und Schornstein: A. HEDEBRAND (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **5**, 719; *C.-B.* **1902** II, 721). — Verwendung als Wagschale, Scheibe oder Tiegelchen bei der Nernst'schen Mikrowage. W. NERNST u. E. H. RIESENFELD (*Ber.* **36**, 2086; *C.-B.* **1903** II, 521). Als Rohr zur Best. von Dampfdichten. F. EMICH (*Monatsh.* **24**, (1903) 747; *C.-B.* **1904** I, 4). — Zur Konz. von H_2SO_4 bei der technischen Gewinnung und Abnutzung dabei: E. ANDREOLI (*Revue univ.* 1895; *Dingl.* 295, 208; *C.-B.* **1895** I, 681); ANONYMUS (*Dingl.* **221**, (1876) 384); ANONYMUS (*Chem. Ind.* **1**, (1878) 194; *Dingl.* **230**, (1878) 511); BEILSTEIN (*Die chem. Großindustrie auf d. Weltausstell. zu Wien* 1873; *C.-B.* **1874**, 176); F. BODE (*Dingl.* **220**, 334, 336; *C.-B.* **1876**, 473; *Dingl.* **221**, (1876) 82, 541; **225**, (1877) 281; *J. Chem. Soc.* **30**, (1876) 674; *Dingl.* **223**, (1877) 299; **228**, (1878) 249); BURGEMEISTER (*Z. angew. Chem.* **1892**, 384); E. HARTMANN u. F. BENKER (*Z. angew. Chem.* **1903**, 1150; *C.-B.* **1904** I, 226); R. HASENCLEVER (*Ber.* **5**, (1872) 506); W. C. HERAEUS (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 475; *Z. angew. Chem.* **1892**, 300; **1903**, 1201; *C.-B.* **1904** I, 324); F. W. KALBFLEISCH (*D. R.-P.* 1005 (1877); *Ber.* **11**, 249, 999; *C.-B.* **1878**, 480; L. KESSLER (*Dingl.* **221**, 1876) 85); F. KUHLMANN (*Bull. soc. chim.* [2] **33**, (1880) 50, 97; *Dingl.* **237**, (1880) 253);

LAMY (*Bull. soc. chim.* [2] 25, (1876) 279); G. LUNGE (*Eng. Min. J.* 53, (1892) 374; *J. Soc. Chem. Ind.* 11, (1892) 522; *Z. angew. Chem.* 1894, 133; *C.-B.* 1894 I, 748); G. SIEBERT (*Z. angew. Chem.* 1893, 346); J. WEINECK (*Z. angew. Chem.* 1892, 34). — Kritik über Abdampfschalen. H. R. PROCTER (*Collegium* 1910, 455; *C.-B.* 1910 II, 1955). — Extraktionsapparat zur Unters. von Fleischextrakt und ähnlichen Stoffen. H. N. WARREN (*Chem. N.* 61, 15; *C.-B.* 1890 I, 361). — Korrektion des Platintiegelgewichts. F. MOHR (*Z. anal. Chem.* 12, (1873) 150). — Platintiegel zur Alkali-Best. nach Lawr. Smith: J. KOENIGSBERGER (*Chem. Ztg.* 24, 690; *C.-B.* 1900 II, 689). — Apparat von Johnson, Matthey u. Co. für Goldproben: ANONYMUS (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 29, 325; *C.-B.* 1870, 628). Vorrichtung aus Pt zum Probieren der Au-Legierungen. BEILSTEIN (*Die chem. Großindustrie auf d. Weltausstell. zu Wien* 1873; *C.-B.* 1874, 176). — Apparat (Platinröhre) zur Best. von C in Stahl. A. B. CLEMENCE (*J. Franklin Inst.* 86, (1883) 370; *Chem. N.* 48, (1883) 206; *Dingl.* 254, (1884) 77); *Z. anal. Chem.* 23, (1884) 203; *J. B.* 1883, 1554; 1884, 1691). — Tiegel zur Verbrennung von Kohlenstoff. SHINNER (*J. Am. Chem. Soc.* 21, 557; *C.-B.* 1899 II, 458); J. V. R. STEHMANN (*J. Am. Chem. Soc.* 25, 237; *C.-B.* 1903 I, 944). Verbrennungsröhren aus Platin: W. D. HERMAN (*Chem. N.* 34, (1876) 81); C. J. H. W. (*Chem. N.* 34, (1876) 67; *Am. Chemist* 7, (1877) 362). Veraschen im Platintiegel: H. VON JÜPTNER (*Chem. Ztg.* 13, 1303; *C.-B.* 1889 II, 1011). Platinveraschungsröhrchen: P. SOLTSIEN (*Pharm. Ztg.* 42, 293; *C.-B.* 1897 I, 1081). — Gefäße aus platiniertem Porzellan durch Auftragen einer Schicht Glanzplatin, Einbrennen, galvanische Verstärkung. H. v. HELMOLT (*D. R.-P.* 92 707 (1895); *C.-B.* 1897 II, 605).

β) Reinigung. — Zur Reinigung von Platintiegeln glüht man sie mit einem Brei von Borax und K_2CO_3 bis zum Schmelzen des Flusses und läßt sie einige Stunden unter verd. H_2SO_4, die den Fluß löst. WOLLASTON. Oder man setzt die zu reinigenden Tiegel in einander, den kleineren in den größeren, bringt in jeden etwas $KHSO_4$, erhitzt, sodaß die geschm. M. die Tiegel innen und außen umgibt, und wäscht mit Wasser. GMELIN. Fe, das sich im Pt des Handels regelmäßig findet, entfernt man durch Rotglühen in NH_4Cl-Dampf, so lange sich das NH_4Cl noch gelb färbt, wobei das Pt matt und viel weißer wird. Das Platingefäß muß dann mit Hilfe eines Opals auf der Drehbank wieder poliert werden. STAS. Oder man entfernt Fe und andere Verunreinigungen, die sich weder durch HCl noch durch $KHSO_4$ ausziehen lassen, durch Ammoniummagnesiumchlorid, das man in dem Tiegel bis zum Verjagen des NH_4Cl und hierauf noch eine Stunde lang zum heftigsten Glühen erhitzt. SONSTADT (*Chem. N.* 13, 145; *J. Franklin Inst.* [3] 52, 69; *J. B.* 1866, 267). Man schm. mit einem Gemenge gleicher Teile von Borsäure und Kaliumborfluorid. F. STOLBA (*Abh. böhm. Ges.* [6] 4, (1870) 4; *Chem. N.* 22, (1870) 275; *Z. anal. Chem.* 10, (1871) 333; *Dingl.* 198, (1870) 177; *Ber. böhm. Ges.* 1876, 220; *Z. anal. Chem.* 16, (1877) 95). Natriumamalgam zur Reinigung: F. G. (*Chem. N.* 2, (1860) 286; *J. prakt. Chem.* 83, (1861) 272; *Dingl.* 161, (1861) 75; *J. Franklin Inst.* [3] 41, (1861) 390; 42, (1862) 180). Neue Platingefäße reibt man mit Sand und verd. NH_3 aus, legt in konz. HCl, spült mit W. und glüht zur Entfernung eines eventuellen Gehalts an Os längere Zeit stark. VON KALECSINSKY (*Muspratt's Chemie* 1900, VII, 322). Zu Flammenfärbungsversuchen benutzte Drähte reinigt man durch Anschmelzen einer Boraxperle, ihr Abfallenlassen und Ausglühen. L. L. DE KONINCK (*Bull. soc. chim. Belg.* 24, (1910) 197). Platinveraschungsschälchen, die stark Kohle angesetzt haben, erhalten ihren früheren Glanz durch Erhitzen mit deutschem oder englischem Steinkohlenteerpech, wobei sie höchstens 0.3 bis 0.4 mg an Gew. verlieren. A. JABS (*Chem. Ztg.* 36, 422; *C.-B.* 1912 I, 1649). Die Entfernung von geschm. Massen aus den Tiegeln ist leichter bei möglichst glatt polierten Gegenständen als bei rauhen. BENDER (*Z. anorg. Chem.* 18, (1905) 1025). Kunstgriffe zum Herausbringen von Schmelzen geben an C. STÖCKMANN (*Z. anal. Chem.* 15, (1876) 283); DE KONINCK (*Z. angew. Chem.* 1888, 569; *Z. anal. Chem.* 29, (1890) 165; *Chem. N.* 59, (1889) 121; *J. Soc. Chem. Ind.* 7, (1888) 869; *C.-B.* 1888, 1521; *J. B.* 1888. 2609); F. P. TREADWELL (*Kurz. Lehrb. anal. Chem.*, 3. Aufl., *Leipzig* 1905, II, 356); HILLEBRAND bei TREADWELL. — Sehr wichtig ist es, nach der Reinigung durch Scheuern mit rundkörnigem Seesand die Politur und dichte Oberfläche wiederherzustellen. BERZELIUS (*Lehrb. Chemie*, 4. Aufl., 1841, X, 516); O. L. ERDMANN (*J. prakt. Chem.* 79, 118; *J. B.* 1860. 205); VON JÜPTNER (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 31, (1883) No. 39); SIEBERT (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 47, (1888) 114). Zur Anfeuchtung des Sandes mit roher konz. HCl statt mit W. vgl. LUNGE (*Chem.-techn. Untersuchungsmethoden* 1904, I, 35). Die Verwendung von NH_3 zu diesem Zweck empfiehlt VON KALECSINSKY. — Zur Regeneration von brüchigem Platinsilicid ist die Anwendung von NH_4Fl rationeller als die von Flußspat. FOEHR (*Chem. Ztg.* 14, 768; *C.-B.* 1890 II, 177).

γ) Reparaturen. — Durchlöcherte und sonst beschädigte Platingefäße lassen sich durch Schweißen reparieren. Dazu ist frische Oberfläche, starke Glühhitze und angemessener Hammerschlag erforderlich. Man schabt die Oberfläche mit einer scharfen Feile blank und glatt, aber darf sie nicht polieren, da, wie schon WOLLASTON (*Pogg.* 16, (1829) 160) angab, polierte Flächen sich nicht mehr vollständig vereinigen. Auch dürfen keine Eisenflecke

oder Rost auf die Fläche kommen, sodaß diese vorher nicht mit einem eisernen Hammer geschlagen werden darf. Zur vollkommenen Schweißung gehört Weißglut. Doch fängt das Pt schon bei Rotglut aneinander zu kleben an. Während man die Vereinigung durch den Hammerschlag bewirkt, müssen die Stücke wenigstens noch rot glühen. Der Schlag darf nur mäßig sein, nicht so stark, daß das Metall dabei ausgedehnt wird. Ein kurzer fester Schlag, der so schnell wie möglich nach dem Herausnehmen aus dem Feuer erteilt wird, reicht meist hin. Kleinere Stücke erhitzt man vor dem Lötrohr oder der Gaslampe mit dagegen gehaltener Kohle, größere in der Esse. — Ueber einen Riß am Rande des Tiegels hängt man ein umgebogenes schmales Stück Platinblech, drückt es fest, umwickelt den Tiegel unten mit Eisendraht, bringt ihn hieran mittels einer Zange ins Feuer, hierauf, wenn er weißglüht, auf den Dorn, und erteilt mit einem glatten breiten Hammer einen mäßigen Schlag. Ist die Schweißung nicht vollständig, so wiederholt man die Arbeit. — Hat ein Tiegel ein kleines Loch, so steckt man das Ende eines passenden Platindrahts hindurch, klopft ihn hier breit, zwickt ihn auf der anderen Seite mit der Zange ab und klopft ihn auch hier breit. Diese Nieten vereinigen sich bei Weißglut völlig durch einen Hammerschlag. — Bei größeren Löchern schmiedet man ein passendes Stück Platinblech aus, befestigt es durch eine oder mehrere Niete, für welche die Löcher vorgebohrt werden, und schweißt. C. M. Marx (*Schw.* **66**, (1832) 159; *Ann.* **8**, (1833) 182; *Berz. J. B.* **13**, (1834) 107). Ueber das Ausbessern von Platingefäßen s. a. Th. Garside (*Chem. N.* **38**, 65; *Chem. Ztg.* 2, 371; *C.-B.* **1878**, 666); H. J. Seaman (*Eng. Min. J.* **37**, 421; *Chem. Ztg.* **8**, 933; *J. B.* **1884**, 1687); Sweetland (*Rev. Mét.* **3**, (1906) 578). — Verwendung durchlöcherter Platintiegel: Vogel (*N. Repert.* **17**, (1868) 275; *Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 449). — Löten: W. C. Heraeus (*Z. Instrum.* **11**, 262; *C.-B.* **1891** II, 371); mit Platin, Matthey (*Chem. N.* **39**, (1879) 175); mit $AuCl_3$, J. W. Pratt (*Chem. N.* **51**, 181, 248; *Ber.* **18**, 320; *J. B.* **1885**, 1999) [Prioritätsreklamation dagegen: G. T. H. (*Chem. N.* **51**, (1885) 239)]; *J. Pharm. Chim.* [5] **20**, (1889) 276; *Pharm. Post* 22, (1889) 814; *C.-B.* **1890** I, 10); mit Quarz, G. Berlemont (*Acad. sci., 6. Mai* **1912**); von platinierten Gläsern: W. C. Röntgen (*Pogg.* **150**, (1873) 331; *Chem. N.* **30**, 187; *C.-B.* **1874**, 76). Goldgelötete Platingefäße: J. L. Smith (*Am. Chemist* **5**, (1874) 213; *Chem. N.* **31**, (1875) 55; *Dingl.* **219**, (1876) 183; *Z. anal. Chem.* **14**, (1875) 329).

b) *Filtrierapparate und Filtermasse.* — Als Filtriergefäß empfiehlt einen unten perforierten Platintiegel mit einer Füllmasse von Filz oder Asbest F. A. Gooch (*Proc. Am. Acad.* **13**, (1878) 342; *Chem. N.* **37**, (1878) 181; *Am. Chem. J.* **1**, (1879) 317). Einen Filtertiegel aus Pt besonderer Konstruktion beschreibt Vollers (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 1088). Schnellfiltration durch Platinfilter: W. Jago (*Am. Chemist* **6**, 351; *J. B.* **1876**, 959). Ueber Filtrierapparate aus Pt s. a. C. G. Mosander (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **14**, (1857) 263) und W. Lenz (*Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 573). — Zum Schutz gegen Reißen der Papierfilter bei Filtration unter Druck empfiehlt Bunsen (*Ann.* **148**, (1868) 274) den Platinkonus, Dale (*Chem. N.* **20**, (1869) 128) ein Drahtgeflecht aus Pt. Vgl. hierzu auch Gruner (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 68); B. J. Grosjean (*Chem. N.* **45**, (1882) 167). Anwendung von Platinkonussen in Rippentrichtern: W. Hempel (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 334). Direkt zum Filtrieren verwendbarer Platinkonus: A. Gawalowski (*Z. anal. Chem.* **23**, 372; *C.-B.* **1884**, 729). Als Einsatz in Filtriertrichter eignen sich Platinsiebe besser als durchlochte Glas- oder Porzellanplatten. P. Casamajor (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 237). — Anwendung von durchlöcherten Platinscheiben bei umgekehrter Filtration mit Saugpumpe: P. Casamajor (*J. Am. Chem. Soc.* **3**, (1881) 125; **8**, (1886) 17; *Chem. N.* **45**, (1882) 148; **46**, (1882) 8; **53**, (1886) 194); Brauner (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 392; *Monatsh.* **10**, (1889) 427). — Als Filtermasse wurde Platinschwamm schon empfohlen von Berzelius (*Lehrb. Chem.*, 4. Aufl., **1841**, X, 264). Seine Anwendung im Goochtiegel statt des Asbests riet dann Ch. E. Munroe (*J. Am. Chem. Soc.*; *Chem. N.* **58**, 101; *C.-B.* **1888**, 1302) an. Nach H. Neubauer (*Z. angew. Chem.* **1898**, 923) wird eine Schicht des Schwamms auf dem Boden der Goochtiegel in durchaus fester und dabei porös durchlässiger Form festgebrannt. W. C. Heraeus (*Z. angew. Chem.* **1900**, 745; *C.-B.* **1900** II, 543). Solche Tiegel kann man sich leicht selbst herstellen. Snelling (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, 456; *C.-B.* **1906** I, 1633). Pt-Schwamm im Filterschälchen gestattet gegenüber Asbest besseres Filtrieren, nimmt bald konstantes Gew. an, läßt sich leichter reinigen und erleichtert eine Weiterbehandlung der Ndd. Nachteilige Wrkgg. durch Katalyse oder Zerstäubung treten nicht auf. Die Herst. erfolgt durch wiederholtes Aufschichten, Glühen und Feststampfen von $(NH_4)_2PtCl_6$. J. Donau (*Monatsh.* **32**, (1911) 1115; *C.-B.* **1912** I, 852). Ueber die Verwendung von Platinschwamm als Filtrierschicht im Goochtiegel s. a. H. J. F. de Vries (*Chem. Weekbl.* **6**, 816; *C.-B.* **1909** II, 2058). Lösungsmittel für den Munroetiegel: Otis D. Swett (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, 928; *C.-B.* **1909** II, 1691).

c) *Elektroanalytische Gebrauchsgegenstände.* — Als Material für Elektroanalysen kommen fast ausschließlich Platinschalen und Platinelektroden in Betracht. Wohl wurden

Ersatzmittel vorgeschlagen [vgl. z. B. A. FISCHER u. O. SCHEEN (*Chem. Ztg.* 34, 477; *C.-B.* **1910** I, 2034)], haben aber kaum zu nennenswertem Gebrauch geführt. — Platindrahtnetz-elektroden: CL. WINKLER (*Ber.* 32, 2192; *C.-B.* **1899** II 682; *Chem. Ztg.* 24, 985; *C.-B.* **1900** II, 1213); H. PAWECK (*Chem. Ztg.* 24, 855; *C.-B.* **1900** II, 1035); F. W. KÜSTER (*Chem. Ztg.* 24, 986; *C.-B.* **1900** II, 1213). Statt einer Netzelektrode empfiehlt einen durchlöcherten Cylinder L. BERTIAUX (*Ann. chim. anal.* 18, 129; *C.-B.* **1913** I, 2075). — Platinelektrode mit äußerster Pt-Ersparnis, genügender Versteifung und nur geringem Spannungsverlust: W. C. HERAEUS (*D. R.-P.* 132 588 (1901); 138 537 (1901); *C.-B.* **1902** II, 489; **1903** I, 369). — Besondere Elektrodenformen: A. HOLLARD (*Bull. soc. chim.* [3] 23, 291; *C.-B.* **1900** I, 1242); M. KRAUSE (*Chem. Ztg.* 26, 356; *C.-B.* **1902** I, 1143); F. MOLLWO PERKIN (*Chem. N.* 88, 102; *C.-B.* **1903** II, 925); B. NEUMANN (*Chem. Ztg.* 26, 619; *C.-B.* **1902** II, 474). — Platinmittelelektroden als dichtschließende Scheidewand in Elektrolyten: A. BROCHET u. C. L. BARILLET (*Bull. soc. chim.* [3] 29, 73; *Z. Elektrochem.* 9, 251; *C.-B.* **1903** I, 429, 1014). — Blanke Anode und platinierte Kathode zur Messung von Ueberspannungen auch für starke Ströme: J. TAFEL (*Z. Elektrochem.* 8, 604; *C.-B.* **1902** II, 777). — Verwendung als Elektroden im „Elektrolytchromoskop“ und „Metallchromoskop“: W. VON BOLTON (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 7; *C.-B.* **1904** I, 7). — Platinierte Elektroden bei Widerstandsbestimmungen: F. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* 60, (1897) 315). — Platinelektroden zur Best. der Konz. der H- und OH-Ionen (einfache Fixierung, Platinierung einer größeren Anzahl): L. VON LIEBERMANN (*Chem. Ztg.* 35, 972; *C.-B.* **1911** II, 1297). — Elektroanalyse mit leichten Platinelektroden: F. A. GOOCH u. W. L. BURDICK (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 34, 107; *C.-B.* **1912** II, 952).

d) *Verschiedenes.* — Platinschwamm und Meerschaum für Tiegel: J. W. DÖBEREINER (*J. prakt. Chem.* 17, (1839) 158). — Platindreiecke: G. JENZSCH (*Dingl.* **151**, (1859) 425); C. DE LA HARPE (*Bull. soc. Mulhouse* 55, (1885) 249; *Chem. Ztg.* 9, (1885) 1209). — Glas- und Platinzange: D. FORBES (*Chem. N.* 18, (1868) 155). — Form von Platinpinzetten und -Drähten für Lötrohrversuche: A. VOGEL jr. u. C. REISCHAUER (*Dingl.* **138**, (1855) 44). — Schutz gegen Bruch für in Glas eingeschmolzene Platindrähte: W. PALMAER (*Ber.* 32, 2570; *C.-B.* **1899** II, 898). — Anwendung zur Platinierung von Thermoelement-Porzellanschutzröhren zum Schutz gegen Zerstörung (Eintauchen in alkoh. $PtCl_4$-Lsg. und Glühen): S. F. SHEMTSCHUSHNY bei A. S. GINSBERG (*Z. anorg. Chem.* 59, 349; *C.-B.* **1908** II, 1201). — Zur Verhütung des Siedeverzugs dienen Rollen aus Pt-Rückständen, deren Flächen mit Königswasser angeätzt sind, W. R. ORNDORFF u. F. K. CAMERON (*Am. Chem. J.* 17, 517; *C.-B.* **1895** II, 343); Platinschnitzel. R. BERGER (*Chem. Ztg.* 19, 305; *C.-B.* **1895** II, 760). Als Füllmaterial zur Aufhebung des Siedeverzugs für Mol.-Gew.-Bestimmungen: E. BECKMANN (*Z. physik. Chem.* 21, (1896) 238; *C.-B.* **1897** I, 5).

C. *Sonstige auf der Unangreifbarkeit des Metalls beruhende Verwendungen.*
a) *Beleuchtungsindustrie.* — Große Mengen von Pt werden als Zuleitungsdrähte für Glühlampen verbraucht, da sich das Pt infolge seines Ausdehnungskoeffizienten haltbar in Glas einschmelzen läßt. — Eine „Antiplatinglühlampe“ mit möglichst geringem Verbrauch an Metall empfiehlt F. WALTHER (*Dingl.* **282**, (1891) 188). Ueber Cruto's Platinglühlampe s. ANONYMUS (*Dingl.* **256**, (1885) 353). Stromleitende Verb. zwischen metallischen Glühfäden und den Zuleitungsdrähten elektrischer Glühlampen: WOLFRAM-LAMPEN-AKTIEN-GESELLSCH. (*D. R.-P.* 209 349 (1908); *C.-B.* **1909** I, 1622). — Verarbeitung mit W für Glühlampenfäden: SIEMENS u. HALSKE (*D. R.-P.* 204 616 (1907); *C.-B.* **1908** II, 1904). Zu Beleuchtungszwecken mit B, Si, C oder Gemischen davon, sodaß die Zusätze keine Ueberzüge, sondern feste Lsgg. im Metall bilden. H. KUŽEL (*D. R.-P.* 192 290 (1905); *C.-B.* **1908** I, 80). Zu Glühkörpern aus MgO oder alkal. Erden mit einer leitenden Seele aus Metall. PHARMAC. INSTITUT LUDWIG WILHELM GANS (*D. R.-P.* 108 972 (1898); *C.-B.* **1900** I, 1151). Ueber Verarbeitung zu Glühkörpern s. a. H. KUŽEL (*D. R.-P.* 194 891 (1905); *C.-B.* **1908** I, 1008). — Als Kohlenhalterspitze für elektrische Bogenlampen: L. SCHARNWEBER (*D. R.-P.* 35 395 (1885); *Dingl.* **261**, (1886) 314).

b) *Zu Heizzwecken und Aehnlichem.* — Als Widerstandsmaterial in elektrischen Oefen, sowohl als Draht, Drahtnetz oder Folie auf Porzellan, Chamotte und ähnlichen Unterlagen, als auch als massives Rohr. — Ein mit einer Paste von MgO und Al_2O_3 bekleidetes und mit einem Platindraht umwickeltes Porzellanrohr verwendet GUNTZ (*J. Chim. Phys.* 1, (1903) 177). Vgl. a. J. WRIGHT (*El. furnaces and their ind. applications, London* **1904**, 244). Eine von HOLBORN verwandte Konstruktion s. bei K. ARNDT (*Z. Apparatenk.* 3, (1908) 42) [auf welche Arbeit auch in betreff der übrigen Konstruktionen verwiesen sei]. An der Innenwandung des Heizrohrs liegt der Draht bei den Tiegelöfen von DAY u. ALLAN (*Z. physik. Chem.* 54, (1905) 6) und HERAEUS. [Bei ARNDT.] Für höhere Tempp. wird nicht mehr Draht, sondern dünne

Folie von 0.07 mm Dicke verwendet. W. C. HERAEUS (*Pharm. Ztg.* **50**, 218; *C.-B.* **1905** I, 1289; vgl. a. *Z. Elektrochem.* 8, (1902) 201); E. HAAGN (*Z. Elektrochem.* 8, 509; *C.-B.* **1902** II, 673). Friedrich'scher Platinreagensrohrofen: A. LEROUX (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 1137; *C.-B.* **1909** I, 2). Ueber das Temp.-Gefälle in Platinwiderstandsöfen s. DOELTZ u. GRAUMANN (*Metall.* 4, (1907) Heft 12); HOLBORN u. DAY (*Wied. Ann.* **68**, (1899) 846). Muffelöfen: DEUTSCHE GOLD- UND SILBERSCHEIDEANSTALT bei ARNDT (*a. a. O.*, 70); HERAEUS (*Z. Apparatenk.* 1, (1906) 73). Oefen aus massivem Platinrohr: NERNST (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 222); HOLBORN (*Ann. Phys.* [4] 22, (1907) 1; 23, (1907) 812). Platinwiderstandsofen für Schmp.-Bestt. und Verbrennungen: S. A. TUCKER (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1442; *C.-B.* **1907** II, 2014). — Durch den elektrischen Draht zum Glühen gebrachter Platindraht zum Sengen von Geweben: W. BANKS u. S. BRIERLEY (*D. R.-P.* 38 266 (1866); *Dingl.* **263**, (1887) 508). — Platinbrenner für Holzbrand: GRÜNEBAUM u. SCHEUER (*D. R.-P.* 177 858 (1905); *C.-B.* **1907** I, 439). — Heizverf. auf Grund des Erhitzens von Platinmohr durch Einw. von Methylalkoholdämpfen: C. KAESTNER (*D. R.-P.* 203 967 (1907); *C.-B.* **1908** II, 1959).

c) *Sonstiges.* — Verwendung des Pt zu Kontakten für Induktionsapparate und zu Zündstiften für Explosionsmotoren: W. GEIBEL (*Festschr. Feier 100 jährigen Bestehens Wetterauischen Ges. ges. Naturk., Hanau* **1908**; *C.-B.* **1908** II, 1240). — Für Uhrenteile dient eine Legierung mit Ni, Cu, Cd, W und Co, die nicht oxydierbar, nicht dehnbar, hart und elastisch wie Stahl ist. H. OSTERMANN u. A. PRIP (*D. R.-P.* 44 473 (1887); *Ber.* **21**, 865; *J. B.* 1888, 2659). — Dient in Legierungen aus 4 Pt, 3 Ag, 1 Cu zu nicht rostenden Federn, aus 1 Pt, 100 Ni, 20 Sn, 2 Ag für gut klingende Glocken, aus 200 Fe, 1 Pt für feine schneidende Instrumente. H. BUSH (*C.-Ztg. Opt. Mech.* 2, (1881) 30; *Dingl.* **240**, (1881) 216). Legierungen von Pt und Au, die bei stärkster Weißglut als gelblichweiße und grauweiße Legierungen erhalten werden, finden als dünne Bleche und Drähte Anwendung in der Zahntechnik. ANONYMUS (*Industr.-Bl.* **1868**, Nr. 38). Zum Befestigen der künstlichen Zähne auf der Platte, BULLMANN (*Min. Ind.* **1**, (1892) 387); in Legierung mit Ag für die verwendeten Haken, Platten, Nieten, mit Au auch für Federn. BUSH. Ueber Verwendung von Platinlegierungen durch Zahnärzte s. a. J. WEIGER (*Dingl.* **97**, (1845) 380). Kein Pt (nur Sn, Ag und Hg) im sogenannten Platinamalgam für Zahnärzte fand G. JANECEK (*Chem. Ind.* 2, (1879) 249; *Dingl.* **240**, (1881) 216). — Zu Schmucksachen, als Fassung für Diamanten usw. wird Pt viel benutzt. S. z. B. [Verwendung von Legierungen des Pt] MENTION u. WAGNER (*Brevets d'Inventions* **1847**, 425; *Dingl.* **108**, (1848) 396). Allein zur Fassung von Diamanten und durch Zahnärzte werden jährlich 2.5 Tonnen Pt verbraucht. DE LAUNAY (*Traité de Métallogénie, Paris u. Lüttich* **1913**, III, 745). — Platindrähte als Saiten für musikalische Instrumente: ANONYMUS (*Neues Kunst- u. Gewerbeblatt, April* **1825**; *Edinb. Phil. J.* **14**, (1826) 200); FISCHER (*Mech. Mag.*; *Athenaeum; J. Franklin Inst.* [2] 25, (1840) 359). — In Rußland wurden im Anfang der 40 iger Jahre des 19. Jahrhunderts Münzen aus Pt geprägt. A. KATTERFELD (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **44**, 68; *C.-B.* 1885, 367). Vgl. hierzu K. KARMARSCH (*Dingl.* **223**, (1877) 11). [S. a. bei Geschichte, S. 4.] Eine Medaille aus Pt auf Chabaneau, der zuerst (1780) Pt mit Erfolg in Barren darstellte, ließ Karl III. von Spanien prägen. 1799 wurden von Duvivier Münzen mit dem Bilde des ersten Konsuls gearbeitet. KERL (*Muspratts Chemie*, 4. Aufl., *Braunschweig* **1900**, VII, 255). Gedächtnismünze aus Pt auf den Sieg bei Leipzig: JORIS (*Schw.* **11**, (1814) 385). Ueber Medaillen aus Legierungen von Pt mit Ir s. ferner M. H. JACOBI (*Compt. rend.* **49**, (1859) 896; *J. prakt. Chem.* **80**, (1860) 499; *Chem. N.* **1**, (1860) 23; *Dingl.* **154**, (1859) 118); J. PELOUZE (*Dingl.* **155**, (1860) 118).

D. *Auf katalytische Eigenschaften des Pt gegründete Verwendungen.* — Neben der Verwendung als Katalysator für das Kontaktverf. zur Darst. von H_2SO_4 [Näheres S. 137], für die Gewinnung von N-Oxyden [Näheres S. 136 und Nachtrag] und als H-Ueberträger für organische Substanzen [Näheres S. 152] kommt hier hauptsächlich die Anwendung als Zündkörper für Gase in Betracht. — a) *Döbereinersches Feuerzeug.* — *Erglühen* von Pt in Wasserstoff: A. GARDEN (*Ann. Phil.* 22, (1823) 466; *Schw.* **40**, (1823) 115); C. G. GMELIN (*Schw.* **38**, (1823) 515); W. HERAPATH (*Phil. Mag.* **62**, (1823) 286; *Schw.* **39**, (1823) 255); A. PLEISCHL (*Schw.* **39**, (1823) 142, 201); in Aetherdampf (von erwärmtem Pt), G. SCHÜBLER (*Schw.* **20**, (1817) 199); in A.- oder Aetherdampf: S. F. DANA (*Am. J. sci.* (*Sill.*) 8, (1824) 198; *Schw.* **43**, (1825) 380); K. FUCHS (*Repert. Phys.*; *C.-B.* **1889** II, 176); in weiteren Substanzen: H. B. MILLER (*Ann. Phil.* 28, (1826) 21). — Bedingungen zur sicheren *Zündung* der Döbereinerschen Platinfeuerzeuge: C. A. GRÜEL (*Indust. Blätter* **10**, (1873) 425; *J. Chem. Soc.* 27, 929; *Dingl.* **211**, 243; *C.-B.* **1874**, 119). Herst. der Zündkraft des Platinschwämmchens: C. F. MOHR (*Ann.* **18**, (1836) 55; *Berz. J. B.* **17**, (1838) 110). Versagen von Platinschwamm: R. BÖTTGER (*Ann.* **47**, (1843) 348; *J. prakt. Chem.* **30**, (1843) 272). Beeinflussung der Zündkraft des Pt durch gewisse Gasarten: C. F. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 238;

Bibl. univers. **46**, (1843) 113; *Berz. J. B.* **24**, (1845) 147; *Ber. Ver. Naturf. Gesellsch. Basel* **6**, (1844) 5); durch NH_3: R. Böttger (*Schw.* **63**, (1831) 371; *J. techn. Chem.* **12**, (1831) 233; *Berz. J. B.* **12**, (1833) 113); J. S. C. Schweigger (*Schw.* **63**, (1831) 375); J. W. Döbereiner (*Ann.* **1**, (1832) 29; *J. prakt. Chem.* **28**, (1843) 165); durch H_2S-Gas: W. Artus (*J. prakt. Chem.* **6**, (1835) 176; *Pharm. C.-B.* **1836**, 79). — Cuprichromat als Ersatzmittel für Platinschwamm in der A.-Glühlampe: A. Wagner (*Polyt. C.-B.* **16**, (1850) No. 1; *Dingl.* **115**, (1850) 159). — *Weitere Literaturnachweise*: A. Adie (*Pogg.* **2**, (1824) 333); Anonymus (*Edinb. phil. J.* **21**, (1824) 99; *Schw.* **43**, (1824) 380); R. Böttger (*Schw.* **68**, 390; *J. techn. Chem.* **18**, 237; *Pharm. C.-B.* **1833**, 819); J. W. Döbereiner (*Schw.* **39**, (1823) 159; **63**, (1831) 464; *Berz. J. B.* **12**, (1833) 114); F. P. Dulk (*Kastn. Arch.* **6**, (1825) 467); A. Fyfe (*Edinb. phil. J.* **11**, (1824) 341; *Pogg.* **2**, (1824) 329; *Dingl.* **15**, (1824) 420); L. W. Gilbert (*Gilb.* **76**, (1824) 102); L. W. Gilbert, Chladni u. J. F. Daniell (*Gilb.* **75**, (1823) 95); T. Gill (*Ann. Phil.* **11**, (1818) 217; *Am. J. sci.* (*Sill.*) **1**, (1819) 207; *Techn. Repository* **6**, (1825) 297; *Dingl.* **16**, (1825) 301); G. F. Hänle (*Repert.* **2**, 64; *Pharm. C.-B.* **1835**, 633); J. F. John (*Kastn. Arch.* **4**, (1825) 491); K. Karmasch (*Gilb.* **75**, (1823) 83); G. Merryweather (*Edinb. phil. J.* **10**, 359; *Am. J. sci.* (*Sill.*) **20**, 385; *Schw.* **63**, 148; *Dingl.* **40**, 73; *Pharm. C.-B.* **1831**, 812); C. H. Pfaff (*Schw.* **40**, (1823) 1); P. W. Schmidt (*Schw.* **42**, (1824) 247); J. S. C. Schweigger (*Schw.* **39**, (1823) 205; **40**, (1824) 10, 239, 277; **41**, (1824) 402; *Phil. Mag.* **64**, (1824) 3); H. A. von Vogel (*Kastn. Arch.* **4**, (1825) 434).

b) *Gasselbstzünder.* — Zur Selbstentzündung von Leuchtgas eignet sich am besten Pt-Schwamm in Vereinigung mit einem Pt-Draht. H. Bunte (*J. Gasbel.* **43**, 529; *C.-B.* **1900** II, 455). Während Platinschwamm in einem Gemenge von Leuchtgas und Luft zwar erglüht, vermag er doch das erheblich schwerer als Knallgas entzündliche Gasgemenge erst zu entflammen, wenn man einen dünnen Platindraht durch den Schwamm vorwärmt, worauf der Draht sich im Gasstrom seinerseits weiter bis zur Weißglut erhitzt und dann das Gas entzündet. Dieser Kunstgriff wurde zuerst 1888 von M. Rosenfeld vorgeschlagen. K. Arndt (*Techn. Anwend. der physik. Chem., Berlin* **1907**, 130). [Diesem Werke sind auch die folgenden Angaben, soweit keine Literatur verzeichnet ist, entnommen.] Platinröhrchen wurden vorgeschlagen von K. Schulze, Platinfolie von E. Breslauer (*D. R.-P.* 101688 (1898); *C.-B.* **1899** I, 1120). Selbstzünder mit dauernd in Spannung erhaltenen Zünddrähten: Deutsche Gasselbstzünder-Aktiengesellschaft (*D. R.-P.* 105873 (1897); *C.-B.* **1900** I, 838). Drähte aus Co, Ni, Stahl usw. werden mit Pt plattiert. W. Klinger (*D. R.-P.* 108600 (1898); *C.-B.* **1900** I, 1146). Aus Pt und Pd kombininierte Drähte schlug Martini vor. — Statt Pt lassen sich auch Fäden von ThO_2 verwenden. C. Killing (*J. Gasbel.* 42, (1899) 293). — Herst. der Zündpille: Man tränkt Meerschaum mit $PtCl_4$- oder ähnlichen Platinsalz-Lsgg. und behandelt unter Luftabschluß mit erwärmtem Kohlenwasserstoffgas. J. F. Duke (*D. R.-P.* 91284 (1895); *C.-B.* **1897** II, 535). Durch Tränken mit Oel und Abbrennen wird die Reduktion vorgenommen von W. Boehm. Man laugt das bei der Reduktion des $PtCl_4$ aus der dabei frei werdenden HCl und dem Meerschaum gebildete $MgCl_2$ mit W. aus. J. Perl u. Co. (*D. R.-P.* 104035 (1898); *C.-B.* **1899** II, 855). Man kocht die Meerschaumpillen vor dem Tränken mit $PtCl_4$ mit Säure aus, wäscht mit W., A. und Ae., trocknet und glüht schwach. E. Nowack (*D. R.-P.* 113861 (1899); *C.-B.* **1900** II, 1042). Mit einer Mischung von $PtCl_4$- und Thoriumnitrat-Lsg. imprägniert A. Martini. — Statt Meerschaum als Unterlage verwenden Rosinsky u. Ducruix als Gallerte gefälltes Al_2O_3, Pierron SiO_2, ZrO_2 und andere reine Oxyde von sauren Eigenschaften, R. Böttger (*J. B. physik. Ver.* **1878/79**, 13; *C.-B.* **1880**, 719) Kollodiumhäutchen, Müller u. Gareis Gewebe, Butzke mit Platindraht versponnenes Gewebe, W. Boehm Filtrierpapier. — Weitere Literaturnachweise: J. Bischof (*D. R.-P.* 10051 (1879); *C.-B.* **1881**, 581); W. Boehm (*D. R.-P.* 104034 (1897); 104107 (1897); 106846 (1896); *C.-B.* **1899** II, 855, 856; **1900** I, 638); Gintl (*D. Ind.-Ztg.* **1873**, 3; *C.-B.* **1873**, 49); J. Klaudy u. O. Efrém (*D. R.-P.* 113705 (1899); *C.-B.* **1900** II, 791); Klinkerfues (*D. Ind.-Ztg.* **1871**, 365; *C.-B.* **1872**, 49; *Polyt. C.-B.* **26**, 305; *C.-B.* **1872**, 225); J. Lewis (*D. R.-P.* 30174 (1884); *Dingl.* **259**, (1886) 413); V. Nicolardot (*D. R.-P.* 6201 (1878); *C.-B.* **1881**, 580); Oldershausen (*D. Ind.-Ztg.* **1873**, 506; *C.-B.* **1874**, 2); E. Orlow (*J. russ. phys. Ges.* **40**, 796; *C.-B.* **1908** II, 1499); F. Parmentier (*Compt. rend.* **114**, (1892) 744; *C.-B.* **1892** II, 735); H. Schröter (*D. R.-P.* 8015 (1879); *C.-B.* **1881**, 581); G. Sulzbach (*D. R.-P.* 94145 (1895); *C.-B.* **1898** I, 487). — [Auf die zahlreichen technischen Konstruktionen kann hier nicht eingegangen werden.]

c) *Verschiedenes.* — Aeltere Angaben über die Anwendung von Pt in *Sicherheitslampen*: H. Davy (*Quart. J. sci.* **5**, (1818) 128; *Am. J. sci.* (*Sill.*) **1**, (1819) 309; *Ann. Phil.* **25**, (1825) 459); P. Erman (*Abh. Berl. Akad.* **1818/19**, 351; *Ann. Chim. Phys.* **25**, (1824) 278). Platindrahtnetz-Sicherheitslampe: Anonymus (*Mech. Mag.* **1870**, 138; *Polyt. C.-B.* **1870**, 771;

C.-B. **1870**, 393). — Das stärkere Glühen eines elektrisch erhitzten Platindrahts in brennbares Gas enthaltender als in reiner Luft wird zum *Nachweis* und zur Best. *von brennbaren Gasen* (CH_4 usw.) in Luft benutzt. G. FLETCHER (*Engl. P.* 12264 (1893); *J. Soc. Chem. Ind.* **13**, 663; *C.-B.* **1894** II, 500). S. hierzu F. H. SCHRÖDER (*D. R.-P.* 236920 (1909); *C.-B.* **1911** II, 411); A. PHILIP u. L. J. STEELE (*J. Soc. Chem. Ind.* **30**, 867; *C.-B.* **1911** II, 819). — Apparat zur *Warnung gegen CO-Vergiftung*: RACINE (*Bull. soc. chim.* [3] **1**, 555; *C.-B.* **1889** II, 298). — Befreiung der Luft von *Kohlenwasserstoffen* durch Leiten über Pt in einer Verbrennungsröhre: H. KAYSER bei R. W. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, (1900) 495). — Platinierter Asbest als Katalysator zur Erhöhung der Temp. eines *Carburators*: E. u. F. RAYNAUD (*D. R.-P.* 161096 (1902); *C.-B.* **1905** II, 732). — Geglühtes Platinhydroxyd als Katalysator zur *Oxydation des N* der Luft: J. A. A. AUGIES (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **15**, 233; *C.-B.* **1912** II, 766). Darst. von *Essig* mit Hilfe von Platinschwarz: ANONYMUS (*J. Pharm.* **18**, (1832) 364; *Schw.* **62**, (1832) 285); W. ARTUS (*Dingl.* **168**, (1867) 158; *C.-B.* **1868**, 272); J. W. DÖBEREINER (*Kastn. Arch.* **9**, (1826) 341; *Schw.* **63**, (1831) 363; *J. prakt. Chem.* **2**, (1834) 520); F. W. SCHWEIGGER-SEIDEL (*Schw.* **63**, (1831) 147). Darst. von *Formaldehyd*: A. TRILLAT (*D. R.-P.* 81023 (1894); 96290 (1896); *C.-B.* **1898** I, 1181). — *Zündkörper* aus Platinfäden für Minen, Torpedos usw: P. CHAMPION, H. PELLET u. GRENIER (*Ann. Chim. Phys.* [5] **5**, (1875) 28). — Anwendung von kolloidem Pt als *Katalysator*: KALLE u. Co. (*D. R.-P.* 157172 (1903)).

E. *Anwendung für analytische Zwecke.* a) *Des Metalls.* — In der *Elementaranalyse*: Pt als O-Ueberträger: F. KOPFER (*Ber.* **9**, (1876) 508, 1377; *Dissert.*, *Tübingen* (*Wiesbaden*) **1877**; *Z. anal. Chem.* **17**, (1878) 1; *J. B.* **1876**, 958; **1878**, 1070). Platinblech als Kontaktsubstanz: M. DENNSTEDT (*Z. angew. Chem.* **1906**, 517; *C.-B.* **1906** I, 1507). Ersatz von CuO durch Platinbiskuit: O. CARRASCO u. PLANCHER (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **14**, (1905) II, 608, 613; *Gazz. chim. ital.* **36**, (1906) II, 492; *C.-B.* **1906** I, 699, 701; **1907** I, 299); O. CARRASCO u. E. BELLONI (*J. Pharm. Chim.* [6] **27**, 469; *Gazz. chim. ital.* **38** II, 110; *C.-B.* **1908** II, 95). Verbrennung durch Platinquarz: M. DENNSTEDT (*Chem. Ztg.* **29**, 52; *C.-B.* **1905** I, 628). S. dagegen E. LIPPMANN (*Chem. Ztg.* **29**, 487; *C.-B.* **1905** I, 1546). Verwendung von Cuprioxydplatinasbest, R. FREIHERR VON WALTHER (*Pharm. C.-H.* **45**, 489, 509; *C.-B.* **1904** II, 556); von Platinröhren, W. L. DUDLEY (*Ber.* **21**, 3172; *J. B.* **1888**, 2561); von Platinschnitzeln als Kontaktsubstanz zur Best. des S in Kohlen und Koks. M. HOLLIGER (*Z. angew. Chem.* **22**, 436, 493; *C.-B.* **1909** I, 1265). — Anwendung von Platinmohr zur vollständigen Oxydation der organischen schwefelhaltigen Substanzen bei der S-Best. nach Sauer: H. WEIDEL u. M. VON SCHMIDT (*Wien. Anz.* **1877**, 117; *Ber.* **10**, 1131; *C.-B.* **1877**, 519). Best. der Halogene organischer Körper durch platinierten Quarz: C. ZULKOWSKI u. C. LEPEZ (*Ber. Wien. Akad.* [II] **90**, (1884) 365; *Monatsh.* **5**, (1884) 537; *Z. anal. Chem.* **24**, (1885) 607); ZULKOWSKI (*Monatsh.* **6**, 447; *C.-B.* **1885**, 953). Kontaktvorrichtung aus Platindrahtnetz für die organische Metallanalyse: W. C. HERAEUS (*Z. Apparatenk.* **1**, 541; *C.-B.* **1906** II, 907). Durch CrO_3 und H_2SO_4 oxydierte C-Verbb. werden durch eine elektrisch geglühte Pd-Spirale, besser durch Pt-Asbest oder -Bimsstein zu CO_2 verbrannt. (Anwendung bei der Analyse des Gesamtkohlenstoffs im Fe.) C. REINHARDT (*St. u. Eisen* **12**, 645, 1040; *C.-B.* **1892** II, 549; **1893** I, 131). — *Gasanalyse*: Verwendung von Pt zur Best. des Partialdrucks von H in Gasen (begründet auf der großen Diffusionsfähigkeit des H in Pt): LÖWENSTEIN (*Z. physik. Chem.* **54**, (1906) 715). Kolloides Pt zur gasvolumetrischen Best. des H durch katalytische Absorption: A. SCHWARZ (*Ueber d. katalyt. Hydrogenisation ungesätt. Verbb. durch kolloides Pt u.s.w.*, *Dissert.*, *Erlangen* **1912**, 25). Anwendung von fein verteiltem Platin: A. F. E. DEGEN (*Pogg.* **27**, (1833) 557); T. GRAHAM (*Quart. J. Sc.* **2**, (1829) 354; *J. techn. Chem.* **8**, (1830) 20); W. HENRY (*Phil. Trans.* **14**, (1824) 266; *Proc. Roy. Soc.* **2**, (1833); *Am. J. sci.* (*Sill.*) **12**, (1827) 181; *Berz. J. B.* **6**, (1827) 147; *Phil. Mag.* [3] **6**, (1835) 362; *Pogg.* **36**, (1835) 150; *J. prakt. Chem.* **5**, (1835) 109; *Am. J. sci.* (*Sill.*) **31**, (1837) 348); F. C. PHILLIPS (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 212); E. TURNER (*Edinb. phil. J.* **11**, (1824) 99; *Pogg.* **2**, (1824) 210). Genauigkeitsgrenze des Grisoumeters mit Platindraht: J. COQUILLION (*Compt. rend.* **121**, (1895) 894; *C.-B.* **1896** I, 326). Anwendung von Mohr zur Scheidung von Aethylen und Benzoldampf: E. HARBECK u. G. LUNGE (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1897) 26). — Quantitative Best. von A. durch Platinsuboxyd; J. W. DÖBEREINER ((*Kastn. Arch.* **16**, (1829) 111; *J. techn. Chem.* **4**, (1829) 496; **5**, (1829) 103; *Berz. J. B.* **10**, (1831) 111). — Verwendung von Platinmohr zur Aufnahme von Hg-Dampf zwecks Feststellung der unteren Grenze seines Druckes: IHMORI (*Wied. Ann.* **28**, (1886) 81). — Ueber Pt als Aktivierungsmittel des Zn bei der Marshschen As-Probe s. F. PETERS (*Handb. anal. Chem.*, *Heidelberg* **1914**, II).

b) *Von Platinverbindungen.* — $PtCl_4$ als Fällungsmittel zur Best. von K [Einzelheiten s. bei K_2PtCl_6]: A. ATTERBERG (*Chem. Ztg.* **20**, (1896) 131; **22**, 522, 538; *C.-B.* **1898** II, 316, 604; *Z. anal. Chem.* **51**, 483; *C.-B.* **1912** II, 282); E. BAUER (*Chem.

Ztg. **20**, 270; *Ber.* **29**, 278; *C.-B.* **1896** I, 1028); R. Böttger (*J. prakt. Chem.* **91**, (1864) 251; *Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 362; *J. prakt. Chem.* [2] **2**, 137; *C.-B.* **1870**, 546; *J. B. Physik. Ver.* **1873/74**, 25; *C.-B.* **1875**, 306); R. Böttger u. H. Precht (*Ber.* **18**, (1885) 2076; *Z. anal. Chem.* **25**, (1886) 213; **26**, (1887) 728); H. Bornträger (*Z. anal. Chem.* **32**, 188; *Chem. N.* **67**, 205; *C.-B.* **1893** I, 772); A. Classen (*Ber.* **17**, (1884) 2479); Corenwinder u. Contamine (*Compt. rend.* **89**, (1879) 907); W. Dittmar u. J. Mc Arthur (*J. Soc. Chem. Ind.* **6**, (1887) 799; *Trans. Edinb. Soc.* **33**, (1887) 561; *Ber.* **21**, (1888) 412; *J. Chem. Soc.* **54**, (1888) 425; *Z. anal. Chem.* **28**, (1889) 761); F. T. B. Dupré (*Die Best. des K als K_2PtCl_6, Dissert.*, **1893**; *Chem. Ztg.* **20**, 305; *C.-B.* **1896** I, 1144); Ch. Fabre (*Compt. rend.* **122**, 1331; *Chem. Ztg.* **20**, (1896) 502; *C.-B.* **1896** II, 206); A. Fiechter (*Z. anal. Chem.* **50**, 629; *C.-B.* **1911** II, 1061); R. Finkener (*Pogg.* **129**, (1866) 637; *C.-B.* **1867**, 333; *Z. anal. Chem.* **6**, (1867) 213); C. R. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 63; *Gazz. chim. ital.* **9**, (1879) 251; *Z. anal. Chem.* **21**, 234; *J. B.* **1882**, 1282; *C.-B.* **1882**, 410); H. Fresenius u. P. H. M. P. Brinton (*Z. anal. Chem.* **50**, 21; *C.-B.* **1911** I, 1156); H. Haefcke (*Chem. Ztg.* **20**, 88; *C.-B.* **1896** I, 1726); W. B. Hicks (*J. Ind. Eng. Chem.* **5**, 650; *C.-B.* **1913** II, 1428); Hilgard (*Landw. Versuchsstat.* **42**, 174; *Z. anal. Chem.* **32**, 184; *C.-B.* **1893** I, 795); E. Hintz (*Z. anal. Chem.* **35**, (1896) 72); F. Jean u. Trillat (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, (1892) 228; *School Min.* **13**, (1892) 380); M. Kling u. O. Engels (*Z. anal. Chem.* **45**, (1906) 315); L. L. de Koninck (*Z. angew. Chem.* **1888**, 427; *J. Soc. Chem. Ind.* **7**, (1888) 693; *Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 406; *Chem. Ztg.* **19**, (1895) 901); G. Krause (*Arch. Pharm.* **205**, (1874) 407; *Z. anal. Chem.* **14**, (1875) 184; *Pharm. J.* **5**, (1875) 782; *J. B.* **1874**, 978; *Am. Chemist* **6**, (1876) 437); M. Kretschy (*Z. anal. Chem.* **15**, (1876) 49); D. Lindo (*Chem. N.* **44**, (1881) 77, 86, 97, 129; *Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 406); P. Lösche (*Chem. Ztg.* **20**, 38; *C.-B.* **1896** I, 574); G. Meillère (*J. Pharm. Chim.* [7] **7**, 281; *C.-B.* **1913** I, 1725); Meisse (*Landw. Versuchsstat.* **42**, (1893) 173); Mitscherlich (*Landw. Jahrbb.* **36**, 318; *C.-B.* **1907** II, 841); F. Mohr (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 137); C. C. Moore (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, 340; *C.-B.* **1898** II, 64); J. Morozewicz (*Anz. Akad. Krakau* **1906**, 796; *C.-B.* **1907** I, 1512); P. T. Morrell (*J. Am. Chem. Soc.* **2**, (1880) 145; *Ber.* **13**, (1880) 1886; *Chem. Ztg.* **4**, (1880) 509; *Dingl.* **241**, (1881) 140); C. H. Pfaff (*Schw.* **33**, (1821) 473); A. Prager (*Chem. Ztg.* **20**, 269; *C.-B.* **1896** I, 1027); H. Precht (*Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 509; *Dingl.* **235**, (1880) 133; *Ber.* **12**, (1879) 2255; *J. Chem. Soc.* **38**, (1880) 577; *J. B.* **1879**, 1043; **1880**, 1173; *Chem. Ztg.* **20**, 209; *Ber.* **29**, 564; *C.-B.* **1896** I, 1027); K. Regel (*Chem. Ztg.* **30**, 684; *C.-B.* **1906** II, 558); C. Reichard (*Chem. Ztg.* **29**, 861; *C.-B.* **1905** II, 1386); N. Robinson (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, 364; *C.-B.* **1894** II, 299); P. Rohland (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 416; **16**, (1898) 305; *Z. anal. Chem.* **49**, (1910) 358); R. Ruer (*Chem. Ztg.* **20**, 270; *Ber.* **29**, 877; *C.-B.* **1896** I, 1028); Scheitler (*Ber.* **2**, (1869) 295); Schenke u. P. Krüger (*Landw. Versuchsstat.* **67**, 145; *C.-B.* **1907** II, 1759); E. H. Schultze (*Chem. Ztg.* **29**, 508; *C.-B.* **1905** I, 1737); Sjollema (*Chem. Ztg.* **21**, (1897) 739); Starck (*Z. anal. Chem.* **48**, (1909) 415); F. Stolba (*Ber. Böhm. Ges.* **1883** II, 481); R. R. Tatlock (*Chem. N.* **43**, (1881) 273); R. Trnka (*Z. anal. Chem.* **51**, (1911) 103; *C.-B.* **1912** I, 945); G. Ulex (*Repert. anal. Chem.* **1**, 306; *C.-B.* **1881**, 771; *Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 560); A. Villiers u. F. Borg (*Compt. rend.* **116**, 1524; *Bull. soc. chim.* [3] **9**, 603; *C.-B.* **1893** II, 394); H. J. F. de Vries (*Chem. Weekbl.* **4**, (1907) 231, 333, 455; **5**, 176, 261; *C.-B.* **1908** I, 1647); H. W. Wiley (*Rev. intern. falsific.* **10**, 124; *C.-B.* **1897** II, 808); A. L. Winton (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 453; *J. Chem. Soc.* **70**, (1896) II, 126); A. L. Winton u. H. J. Wheeler (*Chem. N.* **77**, 275; *C.-B.* **1898** II, 315); S. Zuckerschwerdt u. B. West (*Z. anal. Chem.* **20**, (1881) 185; *Chem. N.* **43**, (1881) 251). — Auch zur Best. des Rb und Cs eignet sich am besten die Fällung als Chloroplatinat, indem man die Lsg. der Salze in wenig HCl enthaltendem A. mit geringem Ueberschuß von konz. $PtCl_4$-Lsg. versetzt. A. Windaus (*Ber.* **42**, (1909) 3775). S. hierzu auch Lecoq de Boisbaudran (*Bull. soc. chim.* [2] **17**, 551; *C.-B.* **1872**, 547); W. N. Hartley u. H. Ramage (*Proc. Chem. Soc.* **16**, (1900) 191; *C.-B.* **1901** I, 61); A. Schrötter (*Ber. Wien. Akad.* [II] **50**, (1864) 268; *J. prakt. Chem.* **93**, (1864) 282; *C.-B.* **1865**, 331) und *ds. Handb.* II, 1, 190. — $PtCl_4$ bei der Best. des N nach Kjeldahl: K. Ulsch (*Z. ges. Brauw.* **1886**, 81; *C.-B.* **1886**, 375; **1887**, 284). Best. von N in organischen Substanzen durch Wägung des beim Glühen von $(NH_4)_2PtCl_6$ verbleibenden Metalls: L. L. de Koninck (*Chem. Ztg.* **1**, (1894) 1816; *C.-B.* **1895** I, 234). — $PtCl_4$ zum mikrochemischen Nachweis von NH_3: A. Streng (*N. Jahrb. Miner.* **1893**, I, 49; *C.-B.* **1894** I, 354). — $PtCl_4$ zum Nachweis von Pyridin in käuflichem NH_3: H. Ost (*J. prakt. Chem.* **28**, 271; *C.-B.* **1883**, 676). Nachweis von NH_3 in einer Chinarinde mittels $PtCl_4$: Thomas u. Guignard (*Rép. de Pharm.* **10**, (1882) 337; *Arch. Pharm.* [3] **22**, (1882) 945; *C.-B.* **1883**, 248). — $PtCl_4$ zur Best. von CO: F. C. Phillips (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 228). — Direkte Best. von O durch K_2PtCl_6: A. Mitscherlich (*Z. anal. Chem.* **15**, (1876) 371). — $PtCl_4$ zur Best. von Jod: T. T. Blunt (*Analyst* **7**, (1882) 135);

E. COTTEREAU jr. (*J. Chim. méd.* [3] **1**, (1845) 637; *Pharm. C.-B.* **1846**, 63); DUBLANC (*Berz. J. B.* 7, (1828) 148); W. H. SEAMON (*Z. anal. Chem.* **3**, 270; *C.-B.* **1889** II, 809). Anwendung als Indikatorfl. bei der $SnCl_2$-Methode für die maßanalytische Best. von Eisen: R. W. MAHON (*Am. Chem. J.* **15**, 360; *C.-B.* **1893** II, 291). — Unters. der Färbung natürlicher Wässer unter Anwendung einer Pt-Co-Standard-Lsg.: A. HAZEN (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 264; *J. Chem. Soc.* **70**, (1896) II, 548). — Platinsalze zum Nachweis von Formaldehyd: S. ROTHENFUSSER (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **16**, (1908) 589; *C.-B.* **1909** I, 466). — $PtCl_4$ als Reagenz für Weinsäure: R. BRANDES (*Ann.* **9**, (1834) 302). — $PtCl_4$ zum Nachweis von Lecithin: RIEDEL (*Ap. Ztg.* **20**, 92; *C.-B.* **1905** I, 772). — Zur Best. von Alkaloiden ist geeignet $K_2Pt(CN)_4$, W. DELFFS (*Verh. Naturhist. Ver. Heidelberg* **3**, (1863) 20; *Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 152; *Z. Chem.* **6**, (1863) 630); C. DIAKONOW (*Z. Chem.* **11**, (1868) 67; *Bull. soc. chim.* [2] **10**, (1868) 58); SCHWARZENBACH (*Bull. soc. chim.* [2] **4**, (1865) 1523; **10**, (1868) 57); K_2PtCl_6. F. SELMI mit C. BETTELLI (*Mem. Accad. Bologna* **6**, (1875) 189, 201; *Gazz. chim. ital.* **5**, (1875) 255; *Ber.* **8**, (1875) 1198; **9**, (1876) 196); E. B. PUTT (*J. Ind. Eng. Chem.* **4**, 508; *C.-B.* **1912** II, 1948) [mikrochemischer Nachweis]. Identifizierung von Cocain und dessen Substitutions-Prodd. durch $PtCl_4$: F. J. SEITER u. F. ENGER (*Am. J. Pharm.* **83**, 195; *C.-B.* **1911** II, 54). — PtJ_4 als Reagenz auf schädliche organische Substanzen in Trinkwasser: A. R. LEEDS (*J. Am. Chem. Soc.* **5**, (1883) 74). — Endlich sei hier auf die Charakterisierung organischer Basen durch Platinsalze hingewiesen.

F. *Anwendung in der Photographie.* — Beim Platindruck und zur Tonung von Ag- und andern Bildern.

a) *Platindruck.* — Die Platinotypie wurde 1873 von W. WILLIS erfunden. Näheres bei WILLIS (*Engl. P.* 2011 (1873); 2800 (1878); 1117 (1880)). [S. a. unten.] — Der Platindruck beruht auf der Reduktion des Ferrioxalats oder seiner Doppelsalze im Licht zu Ferrooxalat und auf dessen Fähigkeit, Platinsalze zu Platinschwarz zu reduzieren. Am besten gelingt die Reduktion mit $PtCl_2$ oder K_2PtCl_4 nach: $6FeC_2O_4 + 3K_2PtCl_4 = 3Pt + 2Fe_2(C_2O_4)_3 + Fe_2Cl_6 + 6KCl$. $PtCl_4$ oder Na_2PtCl_6 benötigen die doppelte Menge FeC_2O_4. Durch FeC_2O_4 allein wird die Reduktion wegen seiner nur schwach reduzierenden Eigenschaften nur schwer zu Ende geführt; daher werden $K_2C_2O_4$, $Na_2C_2O_4$ oder $(NH_4)_2C_2O_4$ zugefügt. Die sich bildenden Doppeloxalate haben besonders stark reduzierende Eigenschaften. Je nachdem die Zusätze sogleich der Ferrioxalat-Platinmischung zugefügt werden oder erst zur Behandlung der erhaltenen Kopien dienen, unterscheidet man Platindrucke mit Selbstentwicklung oder mit Hervorrufung. J. M. EDER (*Ausführl. Handb. Photogr.*, 2. Aufl., *Halle a. S.* 1899, IV, 212).

α) *Monographien.* — H. EMERY (*Manuel pratique de Platinotypie, Paris* **1903**); GAEDICKE (*Das Platinverf. in der Photographie, Berlin* **1897**); A. VON HÜBL (*Der Platindruck, Halle a. S.* 1895; 2. Aufl. **1902**); F. NEUMANN (*Technik des Platindrucks* [*Liesegang's photogr. Bücherschatz, Nr. 14*], *Leipzig* **1910**); PIZZIGHELLI u. HÜBL (*Die Platinotypie, Wien* 1882; 2. Aufl. **1883**); TH. ROMANESCO (*Prakt. Anleitung zur Herst. haltbarer Photographien mittels des Pigment- und Platindruckes, Dresden* **1901**); J. YELLOT u. J. H. MC CORKLE (*Platinotype Modifications, London* **1903**); W. J. WARREN (*The Platinotype Process, London* **1899**).

β) *Allgemeine und zusammenfassende Angaben über den Platindruck.* — Nähere Angaben über das ursprünglich angewendete Verf. bei WILLIS (*Phot. Arch.* **15**, 26; *Polyt. Notizbl.* **1874**, Nr. 6; *Am. Chemist* **5**, 153; *J. Chem. Soc.* **27**, 1019; *C.-B.* **1874**, 283). Eine sehr ausführliche Schilderung des Verf. findet sich bei C. A. NEEDHAM (*Phot. Arch.* **26**, 17; *C.-B.* **1885**, 156), neuere Angaben über die verschiedenen Methoden bei W. H. SMITH (*Brit. J. Phot.* **1911**, 79; *Phot. J.* **51**, (1911) 3). Im einzelnen s. MERGET (*Phot. Arch.* **14**, (1873) 191, 195; *C.-B.* **1874**, 110); STEBBING (*Phot. Arch.* **17**, 10; *C.-B.* **1876**, 175); ANONYMUS (*Phot. Arch.*, Nr. **385**; *Elsners Ber.* **28**, (1878/79) 235); C. FABRE (*Bull. assoc. Belg. Phot.* **6**, 302; *Phot. Corr.* **17**, 38; *Dingl.* **237**, 416; *C.-B.* **1880**, 383; *J. B.* **1880**, 1393); ANONYMUS (*Phot. Arch.* **27**, 2; *Dingl.* **240**, 405; *C.-B.* **1881**, 175; *J. B.* **1881**, 1342); E. VOGEL

(*Phot. Mitt.* **23**, (1886) 251, 325; *Dingl.* **264**, (1887) 447; **267**, (1888) 221; *J. B.* **1888**, 2905); Anonymus (*Brit. J. Phot.* **28**, (1887) 30; *Dingl.* **267**, (1888) 221); G. Pizzighelli (*Phot. Corr.* **24**, (1887) 409; *Jahrb. Phot.* **2**, (1888) 335; *Dingl.* **267**, (1888) 222; *J. Franklin Inst.* [3] **95**, (1888) 77; *C.-B.* **1889** I, 87); A. Pringle (*Brit. J. Phot.* **28**, (1887) 2; *Phot. Wochenbl.* **1887**, 91; *Dingl.* **267**, (1888) 221); Willis (*Phot. J.* **1888**, 105; *Phot. Corr.* **1888**, 351; *Jahrb. Phot.* **3**, (1889) 418); Wills (*Engl. P.* 16003 (1887); *J. Soc. Chem. Ind.* **7**, (1888) 132); Pizzighelli (*Phot. Arch.* **29**, (1888) 301; *Dingl.* **274**, 34; *C.-B.* **1889** I, 87); Willis (*Phot. Nachr.* **1889**, 35; *Phot. Rdsch.* **1889**, 111; *Dingl.* **274**, (1889) 34; **283**, (1892) 18); J. M. Eder (*Dingl.* **274**, 34; *J. B.* **1889**, 2876); Blanchard (*Phot. Rdsch.* **1890**, 22; *Dingl.* **283**, (1892) 18); G. Harrison (*Bull. assoc. Belg. Phot.* **1890**, 524; *Dingl.* **283**, (1892) 19; *Jahrb. Phot.* **5**, (1891) 524); Gastein (*Bull. soc. franç. phot.* **1890**, 21; *Dingl.* **283**, (1892) 19); J. M. Eder (*Jahrb. Phot.* **5**, (1891) 74; *Dingl.* **283**, (1892) 18); Brunel (*Rev. Phot.* **1891**, 185; *Dingl.* **286**, (1892) 119); Hesekiel (*Phot. Nachr.* **1891**, 708; *Dingl.* **286**, (1892) 136); A. Stieglitz (*Am. Annual Phot.* **1891**; *Dingl.* **286**, (1892) 136); Pizzighelli (*Jahrb. Phot.* **6**, (1892) 42; *Dingl.* **286**, (1892) 136); M. Willis (*Dingl.* **286**, (1892) 136); J. M. Eder u. E. Valenta (*Chem. Ind.* **15**, (1892) 481; *Phot. Corr.* **1892**; *Dingl.* **291**, (1894) 96); Ganichat (*Phot. Nachr.* **1892**, 560; *Jahrb. Phot.* **7**, (1893) 487); Hanriau (*Photography* **1900**, 275; *Jahrb. Phot.* **15**, (1901) 679); Anonymus (*Phot. J.* **44**, (1904) 36; *Jahrb. Phot.* **19**, (1905) 450); C. R. Johnson (*Phot. Wochenbl.*; *Jahrb. Phot.* **19**, (1905) 450); J. Bartlett (*J. Franklin Inst.* **167**, (1909) 182; *Jahrb. Phot.* **24**, (1910) 531); L. L. Lewinsohn (*Phot. Corr.* **1910**, Nr. 592; *Jahrb. Phot.* **24**, (1910) 529).

γ) *Einzelheiten über das Papier.* — Bereitung: L. A. Ebert (*Phot. Corr.* **1904**, 3; *Jahrb. Phot.* **18**, (1904) 522); A. Lainer (*Phot. Corr.* **1893**, 14, 325; *Jahrb. Phot.* **8**, (1894) 435; **9**, (1895) 287 [an letzterer Stelle für k. Entw.]); A. Lurz (*D. R.-P.* 135472 (1900); *Allg. Anz. Druckereien* **1902**, 1673; *Jahrb. Phot.* **17**, (1903) 545); A. Saal (*Photogr. i. d. Tropen*; *Jahrb. Phot.* **23**, (1909) 404). Auskopierendes Platinpapier: W. de W. Abney (*Phot. J.* **1905**, 318, *Phot. Rdsch.* **1905**, 330; *Jahrb. Phot.* **20**, (1906) 532). Platinpapier für k. Entw.: Anonymus (*J. Camera Club* **1892**, 119; *Phot. Corr.* **1893**, 29; *Jahrb. Phot.* **8**, (1894) 436); J. Maes (*Annuaire gén. Phot.* **1893** II, 478; *Jahrb. Phot.* **8**, (1894) 436); Behrens (*Phot. Mitt.* **34**, 148; *Jahrb. Phot.* **12**, (1898) 445); Erzeugung brauner Töne darauf: Peebles Smith (*Phot. News* **1897**, 214; *Jahrb. Phot.* **12**, (1898) 445). Präparation des Platinpapiers mit Arrowroot: E. Vogel jr. (*Phot. Mitt.* **23**, (1886) 325; *Jahrb. Phot.* **2**, (1888) 339). Platineisenpapier: A. von Hübl (*Phot. Rdsch.* **1895**, 97; *Jahrb. Phot.* **10**, (1896) 522). Pizzighelli's Platinpapier: J. Schnaus (*Chem. Ztg.* **13**, (1889) 390); A. Hesekiel (*Jahrb. Phot.* **4**, (1890) 30); F. von Brühl (*Phot. Arch.* **1889**, 154; *Dingl.* **274**, (1889) 34; *Jahrb. Phot.* **4**, (1890) 336).

δ) *Entwicklung.* — Kalte Platinentwicklung: Anonymus (*Brit. J. Phot.*; *Phot. Wochenbl.* **15**, (1889) 25; *Chem. Ztg.* **13**, (1889) *Rep.*, 52); Rapp (*Phot. Corr.* **1901**, 676). Heiße Entw. von Patinotypien (mit Eisenoxalat-Lsg.): A. Lainer (*Phot. Corr.* **1894**; *Jahrb. Phot.* **9**, (1895) 490). Anwendung von Glycerin bei Entw. von Platindrucken: Camp (*Phot. News* **1899**, 440; *Jahrb. Phot.* **14**, (1900) 627); J. Keiley (*Bull. assoc. Belg. Phot.* **1900**, 35; *Phot. Mitt.* **37**, (1900) 178; *Jahrb. Phot.* **14**, (1900) 628; **15**, (1901) 678); vgl. a. A. Stieglitz (*Camera Notes, April* **1900**; *Jahrb. Phot.* **15**, (1901) 678). Entw. von überkopierten Platinbildern: Mallmann u. Scolik (*Phot. Rdsch.* **1887**, 157; *Jahrb. Phot.* **2**, (1888) 338, 387); vgl. a. A. Liebig (*Jahrb. Phot.* **2**, (1888) 338); Cox (*Photographer, Philadelphia* **1887**, 368; *Jahrb. Phot.* **2**, (1888) 338). Entw. von Drucken nach flauen Negativen: P. von Jankó (*Atelier des Photogr.*; *Phot. Rdsch.* **1898**, 354; *Jahrb. Phot.* **14**, (1900) 628). Kunstgriffe beim Entwickeln von Platinbildern: J. Beauland (*Phot. Times* **1898**, 13; *Jahrb. Phot.* **12**, (1898) 445). Gleichzeitiges Entwickeln und Platinieren von Entwicklungsbildern: Anonymus (*Brit. J. Phot., 24. September* **1897**; *D. Photogr.* **1897**, 163; *Jahrb. Phot.* **12**, (1898) 429). Entw. von Platindrucken: J. B. Brown (*Phot. Times Almanac*; *Phot. Arch.* **1889**, 301; *Jahrb. Phot.* **4** (1890) 337); A. Einsle (*Jahrb. Phot.* **4**, (1890) 153); E. Hentschel (*Deutsche Photogr. Ztg.* **1893**, 392; *Jahrb. Phot.* **8**, (1894) 434); R. Jacoby (*Jahrb. Phot.* **20**, (1906) 140); Jankó (*Jahrb. Phot.* **13**, (1899) 572). Pt-U-Kopierverfahren: A. Reynolds (*Am. J. Phot.* **1889**, 67; *Phot. Rdsch.* **1889**, 97; *Jahrb. Phot.* **4**, (1890) 338).

ε) *Verstärkung.* — Verstärkung von Platinotypien mit Ag und Farbenänderung dabei: R. Briant (*J. of the Camera Club* **1892**, 115; *Jahrb. Phot.* **7**, (1893) 487). Verstärkung von Platinbildern mit Gallussäure: R. Rapp (*Jahrb. Phot.* **13**, (1899) 6). Steigerung nicht besonders intensiver direkter Kopien auf Platinauskopierpapier durch h. Wasserdämpfe: Pizzighelli bei J. M. Eder (*Ausführl. Hdb. Photogr., IV*). Verstärkung mit $PtCl_4$: J. M. Eder u. V. Tóth (*Phot. Corr.* **12**, 1876) 237; **13**, (1877) 10; *C.-B.* **1877**, 46, 48, 61). Verstärker für Platindrucke: J. Beauland (*Phot. Times* **1898**, 14; *Jahrb. Phot.* **12**, (1898) 447; **13**, (1899) 573); Dolland (*Phot. Works* **1894**, 97, 104; *Brit. J. Phot.* **1894**, 132; *Phot. Rdsch.* **1894**, 223; *Jahrb. Phot.* **9**, (1895) 494); Frank-Wonderly (*Am. J. Phot.* **1897**, 535; *Jahrb.*

Phot. **12.** (1898) 447); G. E. Harris (*Brit. J. Phot., 4. Juni* **1897**; *Phot. Chronik* **1897**, 311; *Jahrb. Phot.* **12**, (1898) 446); A. von Hübl (*Wien. Phot. Bl.* **1894**, 181; *Jahrb. Phot.* **9**, (1895) 495); R. Rapp (*Wien. Phot. Bl.* **1897**, 216; *Jahrb. Phot.* **12**, (1898) 447); H. W. Vogel (*Phot. Mitt.* **24**, (1887) 233; *Jahrb. Phot.* **3**, (1889) 419). Abschwächung überbelichteter Sepiaplatindrucke: G. R. Johnson (*Photo-Era* **1903**, 444; *Jahrb. Phot.* **18**, (1904) 522). Verstärkung fertiger Platinbilder: R. E. Liesegang (*Phot. Arch.* **34**, 113; *C.-B.* **1893** I, 1051).

ζ) *Tonung.* — Tonung von Platindrucken: Strakosch (*Phot. Corr.* **1893**, 169; *Jahrb. Phot.* **8**, (1894) 437); Fitz Paine (*J. Camera Club* **1894**, 205; *Jahrb. Phot.* **10**, (1896) 523); Th. Rapp (*Jahrb. Phot.* **14**, (1900) 90; S. Camp (*Phot. News* **1899**, 440; *Jahrb. Phot.* **14**, (1900) 627). Tonung und Verstärkung von Platinotypien: Briout (*J. Camera Club* **1892**, 115; *Phot. Corr.* **1893**, 28; *Jahrb. Phot.* **8**, (1894) 438). Tonverfahren für Platindrucke mit U: Anonymus (*Brit. J. Phot.*; *Phot. Mitt.* **25**, (1889) 303; *Chem. Ztg.* **13**, (1889) *Rep.*, 68); A. Stieglitz (*Phot. Arch.* **34**, 180; *Am. Phot.* **5**, 210; *C.-B.* **1893** II, 305); Strakosch (*Camera Club Wien, 7. April* **1894**; *Phot. Rdsch.* **1894**, 11; *Jahrb. Phot.* **9**, (1895) 492); Watzek, Scolik u. Hübl (*Wien. Phot. Bl.* **1894**, 182; *Jahrb. Phot.* **9**, (1895) 492); A. von Hübl (*Phot. Rdsch.* **1894**, 135; *Jahrb. Phot.* **9**, (1895) 492). Hg-U-Tonung von Platinbildern: P. Adams (*Brit. J. Phot.*, **1900**, 408; *Jahrb. Phot.* **15**, (1901) 679). Cu-Tonung: H. W. Menke (*The Photo-Beakon* **1903**, 167; *Jahrb. Phot.* **18**, (1904) 522). Brauntonung: Anonymus (*Phot. Rdsch.* **1**, (1887) 224; *Chem. Ztg.* **11**, (1887) *Rep.*, 219); Täschler-Signer (*Phot. Mitt.* **25**, (1888) 92; *Jahrb. Phot.* **3**, (1889) 419); H. Kühn (*Wien. Phot. Bl.* **1896**, 3; *Jahrb. Phot.* **10**, (1896) 524); A. P. Smitts (*Phot. Mitt.* **34**, (1887) 292; *Jahrb. Phot.* **13**, (1899) 573); A. von Hübl (*Phot. Corr.* **1901**, 674; *Jahrb. Phot.* **16**, (1907) 111); C. F. Inston (*Phot. Rdsch.* **1902**, 137, 175; *Jahrb. Phot.* **17**, (1903) 546). Natur des braunen Platinbilds: A. von Hübl (*Jahrb. Phot.* **9**, (1895) 254). Blaue Drucke auf Platinpapier: Waverley (*The Amateur Photogr.* **35**, (1902) 516; *Jahrb. Phot.* **17**, (1903) 546). Graugrünes Tönen von echten Platindrucken: Mitchell (*Phot. Ind.* **1908**, 476; *Jahrb. Phot.* **22**, (1908) 534). Färbung von Platinbildern mittels Catechu: J. Packham (*Phot. News* **1895**, 108; *Phot. J.* **19**, (1895) 158; *Wien. Phot. Bl.* **1895**, 132; *Jahrb. Phot.* **10**, (1896) 523). Tonung von Platinbildern mit Aminen, besonders m-Phenylendiamin: E. Valenta (*Phot. Corr.* **1899**; *C.-B.* **1899** I, 762).

η) *Verschiedenes.* — Natur des Bildes von Platindrucken: Ch. Jones (*Jahrb. Phot.* **10**, (1896) 117). — Platineisenbilder: Koninck (*Phot. Mitt.* **16**, 73; *C.-B.* **1879**, 537). Kombinationsdrucke im Platinverfahren: H. Spörl (*Phot. Kunst* **1903**, 21; *Jahrb. Phot.* **18**, (1904) 523); H. Silberer (*Apollo* **1902**, 4; *Jahrb. Phot.* **16**, (1902) 271). Kombination von Kallityp- und Platinverfahren: Bank (*Phot. Rdsch.* **1895**, 166; *Jahrb. Phot.* **10**, (1896) 525). — Exposition von Platinotypien: C. R. Grawford (*Engl. P.* 10 504 (1889); *J. Soc. Chem. Ind.* **9**, (1890) 651); Wollaston (*Phot. News, 12. Nov.* **1892**; *Phot. Wochenbl.* **1892**, 446; *Jahrb. Phot.* **7**, (1893) 486). Verbesserung von Platinbildern beim Kopieren durch einfarbiges Licht: A. von Rotschild (*Phot. Rdsch.* **1893**, 119; *Jahrb. Phot.* **8**, (1894) 434). — Anwendung von NaBrO zur Vermeidung der B. von Schleiern beim Platindruck: W. K. Burton (*Brit. J. Phot.* **38**, (1891) 421; *Chem. Ztg.* **15**, (1891) *Rep.*, 294). — Waschen von Platindrucken: A. Huszar (*Der Amateur-Photogr.* **5**, (1891) 74; *J. Soc. Chem. Ind.* **10**, (1891) 571). — Fixierung photographischer Proben durch saures Platinchlorid: Caranza (*Compt. rend.* **42**, 344; *C.-B.* **1856**, 192). Fixierung von Platinbildern: R. Jacoby (*Jahrb. Phot.* **15**, (1901) 48); Anonymus (*Bull. assoc. Belg. Phot.*; *Phot. Rdsch.* **1902**, 100; *Jahrb. Phot.* **17**, (1903) 546). — Bleichen von gelb gewordenen Platinbildern: Anonymus (*Deutsche Phot.-Ztg.* **1901**, 551). — Platindrucke mit glänzender Oberfläche: A. von Hübl (*Phot. Corr.* **1903**, 351; *Phot. Rdsch.* **1903**, 180; *Jahrb. Phot.* **18**, (1904) 521); R. Rapp (*Jahrb. Phot.* **18**, (1904) 33). Haltbarkeit von direkt kopierenden Platinpapieren: P. Hanneke (*Jahrb. Phot.* **10**, (1896) 214). Haltbarkeit und Vergilben von Platindrucken: E. W. Hayes (*Phot. Mitt.* **1899**, 350; *Jahrb. Phot.* **14**, (1900) 628). Haltbarkeit von Platinotypien: A. Pringle (*Phot. Mitt.* **1886**, 325; *Jahrb. Phot.* **3**, (1889) 420); Anonymus (*Brit. J. Phot.* **28**, (1887) 30; *Jahrb. Phot.* **3**, (1889) 420). — Wiederherstellung von verdorbenem Platinpapier: Bory (*Bull. assoc. Belg. Phot.* **1886**, 332; *Phot. Wochenbl.* **13**, (1887) 298; *Jahrb. Phot.* **2**, (1888) 338, 389); H. M. Hastings (*Phot. Jahrb.* **2**, (1888) 389). — Unterscheidung von Platinotypien von Ag-Pt-Drucken: Anonymus (*Jahrb. Phot.* **8**, (1894) 438); von AgBr- und Platinbildern: Anonymus (*Phot. News* **1903**, 380; *Jahrb. Phot.* **18**, (1904) 524). — Nachträgliche Leimung von Platinbildern: Lenhard (*Phot. Corr.* **1890**, 107; *Dingl.* **283**, (1892) 18; *Jahrb. Phot.* **5**, (1891) 525). — Platindruck für Diapositive: Anonymus (*Bull. assoc. Belg. Phot.* **1895**, 69; *Phot. Corr.* **1895**, 214; *Jahrb. Phot.* **10**, (1896) 525); Anonymus (*Pract. Phot.* **1885**, 122; *Phot. Rdsch.* **1895**, 214). Platinbilder auf albuminiertem Glase: Anonymus (*Austral. Phot. J., Juni* **1902**; *Phot. Chronik* **1902**, 612; *Jahrb. Phot.* **17**, (1903) 547). Uebertragen von Platinbildern auf Glas oder Porzellan zum Einbrennen: Cross, Recard u. Beadle (*Bull. Photoclub de Paris* **1896**, 287; *Phot. Rdsch.* **1896**, 349; *Jahrb. Phot.* **11**, (1897) 495).

b) *Tonung mit Platin.* — Die ersten Tonungsversuche mit Platinsalzen machte De Caranza (*Compt. rend.* **42**, (1856) 344), indem er Silberbilder vor dem Fixieren mit schwach salzsaurer Lsg. von $PtCl_4$ mit schwarzer Farbe tonte, während Poupat (*Kreutzer's J. B. Phot.* **1856**, 44; *La Lumière* **1856**, 35) Na_2PtCl_6 zu diesem Zwecke vorzog. Da aber durch beide Verff. die Bilder kraftlos werden, hatte die Platintonung Erfolge erst zu verzeichnen, als wohl zuerst J. Reynold 1886 und dann Lyonel Clark 1888 $PtCl_2$ bzw. K_2PtCl_4 zur Tonung verwandten. Eder (*a. a. O.*, 9). — Bei der Tonung durch Platinsalze handelt es sich um eine Substituierung der Silberteilchen des Bildes durch Pt, die für $PtCl_2$ und seine Doppelsalze nach $PtCl_2 + 2Ag = 2AgCl + Pt$ erfolgt, während bei $PtCl_4$ nach $PtCl_4 + 4Ag = 4AgCl + Pt$ durch dieselbe Menge Ag nur die halbe Menge Pt ausgeschieden wird, die Bilder also viel weniger intensiv werden. Bei schwachem Platinieren erscheinen die Bilder rötlich bis gelblichbraun, bei stärkerem braun bis schwarzbraun. Das tiefe Schwarz der Platinotypien ist am besten mit der kombinierten Au-Pt-Tonung erreichbar. Die tonende Wrkg. wird durch saure Rk. sehr beschleunigt. Neutrale Bäder wirken langsamer. Alkal. Rk. verzögert den Prozeß noch mehr. Zum Ansäuern werden verwendet HNO_3, HCl, Borsäure, Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure mit NaCl, saures Natriumtartrat mit NaCl, Oxalsäure nebst HCl, $NaHSO_4$ und Na_2HPO_4. Auch $AlCl_3$ wirkt beschleunigend. KBr als Vorbad bewirkt starke Verzögerung. Boraxweinstein und Kaliumoxalat als Zusätze halten das Bad neutral und verlangsamen dadurch die Wrkg. Platinbäder verlieren ihre Wirksamkeit durch viele Ursachen, so durch Verunreinigungen (z. B. mit Fixiernatron), aber auch durch chemische, in der Methode selbst begründete Prozesse. [Einzelheiten im Original.] Eder (*a. a. O.*, 61). — *Einzelheiten über Tonung mit Platin*: A. Hesekiel (*Jahrb. Phot.* **5**, (1891) 58); R. E. Liesegang (*Phot. Arch.* **31**, (1890) 170; **34**, (1893) 81; **35**, (1894) 241; *Jahrb. Phot.* **5**, (1891) 517; *C.-B.* **1893** I, 868; **1894** II, 541); P. Mercier (*Compt. rend.* **109**, (1889) 949); J. Franklin (*Inst.* [3] **99**, (1890) 149; *J. B.* **1889**, 2882; *Bull. soc. franç. Phot.* **1890**, 195; *Jahrb. Phot.* **5**, (1891) 517); L. Clark (*Platinum Toning, London* **1890**; *Dingl.* **283**, (1892) 18); M. Stoiscescou (*Franz. P.* 333 637 (1903); *Phot. Ind.* **1904**, 110, 297; *Jahrb. Phot.* **18**, (1904) 506); Anonymus (*The Amateur Photogr.* **38**, (1903) 79; *Rivista scient. artist. fotogr.*; *Jahrb. Phot.* **18**, (1904) 506); Anonymus (*The Amateur Photogr.* **38**, (1903) 160; *Jahrb. Phot.* **18**, (1904) 507); R. Namias (*Jahrb. Phot.* **17**, (1903) 156); W. Somerville (*Phot. News* **1903**, 22; *Photography* **1903**, 32; *Brit. J. Phot.* **1903**, 51; *Jahrb. Phot.* **17**, (1903) 540); Anonymus (*The Photogram, März* **1902**; *Phot. Chronik* **1902**, 267; *Jahrb. Phot.* **17**, (1903) 541). Platintonbäder: Masse (*La Nature; Phot. Nachr.* **1890**, 165; *Dingl.* **283**, (1892) 18; *Jahrb. Phot.* **5**, (1891) 516); Gastine (*Bull. soc. franç. Phot.* **1890**, 21; *Phot. Nachr.* **1890**, 188; *Jahrb. Phot.* **5**, (1891) 518; **7**, (1893) 466); J. Brown (*Anthony's Phot. Bull.* **1892**, 106; *Jahrb. Phot.* **7**, (1893) 467); E. A. Just (*Jahrb. Phot.* **7**, (1893) 467); Leeson (*Jahrb. Phot.* **7**, (1893) 467). Platinton- und Fixierbad: Raess (*Intern. Annual Photogr.* **1901**, 117; *Jahrb. Phot.* **15**, (1901) 666). Kombinierte Pt-J-Tonung: Hare (*Phot. Arch.* **1890**, 371; *Brit. J. Phot. Almanac* **1891**; *Jahrb. Phot.* **5**, (1891) 516). Pt-Au-Tonung: E. Valenta (*Phot. Corr.* **1896**; *Jahrb. Phot.* **11**, (1897) 433); Anonymus (*Phot. Mitt.* **34**, (1898) 385; *Jahrb. Phot.* **13**, (1899) 566); für Mattcelloidinpapiere: H. Maclean (*Brit. J. Phot.* **1895**, 393; *Jahrb. Phot.* **10**, (1896) 522); G. Hauberrisser (*Jahrb. Phot.* **23**, (1909) 178). Selbsttonendes Kopierpapier durch Mischen von photographischen Schichten mit Goldplatinsalzen usw.: Schoenfelder u. Kehle (*Brit. J. Phot., 19. Juni* **1896**; *Bull. soc. franç. Phot.* **1896**, 325; *Jahrb. Phot.* **11**, (1897) 429). Vergleich der Einw. der verschiedenen anorganischen und organischen Säuren auf die Platintonung: A. u. L. Lumière u. A. Seyewetz (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **16**, 27; *C.-B.* **1913** I, 1243). — Pt ist zur Tonung von Ag-Drucken viel geeigneter als Gold. C. Lea (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **48**, (1894) 400). Tonung von Ag-Bildern mit Platin: L. Vidal (*Monit. de la Phot.; Jahrb. Phot.* **2**, (1888) 385); E. P. Perkins (*Chem. N.* **61**, 87; *C.-B.* **1890** I, 577); P. Mercier (*Compt. rend.* **109**, 949; *C.-B.* **1890** I, 454); A. Stieglitz (*Phot. Arch.* **1899**; *Phot. Nachr.* **1889**, 35; *Jahrb. Phot.* **4**, (1890) 110; **5**, (1891) 515); J. M. Eder (*Jahrb. Phot.* **5**, (1891) 74); E. Valenta (*Phot. Corr.* **1892**; *Jahrb. Phot.* **7**, (1893) 465; *Phot. Corr.* **1895**; *Jahrb. Phot.* **10**, (1896) 516; *Phot. Corr.* **1899**; *C.-B.* **1899** I, 762; *Jahrb. Phot.* **18**, (1904) 88); E. A. Just (*Jahrb. Phot.* **7**, (1893) 131); E. J. Wall (*Phot. Work, 25. Januar* **1895**; *Phot. Chronik* **1895**, 61; *Jahrb. Phot.* **10**, (1896) 520); L. Bovier (*Bull. assoc. Belg. Phot.* **1894**, 692; *Jahrb. Phot.* **10**, (1896) 521); Vollenbruch (*Deutsche Photogr.-Ztg.* **1895**, 313; *Jahrb. Phot.* **10**, (1896) 521); Anonymus (*Photography* **1904**, 10; *Phot. Rdsch.* **1905**, 24; *Jahrb. Phot.* **19**, (1905) 442); R. Namias (*Phot. Corr.* **1904**, 217; *Jahrb. Phot.* **19**, (1905) 119, 442; *Rev. Suisse Phot.* **1904**, 52; *Jahrb. Phot.* **18**, (1904) 504; **25**, (1911) 146). Ein Platintonbad, das Alkalichlorid und freie Säure enthält, empfiehlt F. Michel (*D. R.-P.* 187 828 (1905); *C.-B.* **1907** II, 1879). Zur Tonung mit Pt vgl. a. Reynolds (*Phot. Corr.* **25**, (1888) 260; *Chem. Ztg.* **12**, (1888) *Rep.*, 172; *J. Soc. Chem. Ind.*

7, (1888) 588); ANONYMUS (*Bull. soc. franç. Phot.; Phot. Nachr.* 1, (1889) 166; *Chem. Ztg.* 13, (1889) *Rep.*, 360); ANONYMUS (*Phot. Mitt.* 26, (1890) 323; *Chem. Ztg.* 14, (1890) *Rep.*, 122); ANONYMUS (*Phot. Arch.* 31, 33; *C.-B.* 1890 I, 552); G. F. JOUBERT (*Monit. scient.* [4] 9, (1895) II, 813; *C.-B.* 1896 I, 341).

G. *Verschiedene Verwendungen.* — Technische Anwendbarkeit des rohen Platins: O. L. ERDMANN (*Z. techn. Chem.* 1, (1828) 362). Herst. verschiedener Gegenstände aus Pt unter Verwendung des Metalls in kolloidem Zustande: H. KUŽEL (*D. R.-P.* 200466 (1906); *C.-B.* 1908 II, 555). Herst. einer innigen Verb. zwischen Pt oder Pt-Metallen und nicht metallischen Körpern: W. C. HERAEUS (*D. R.-P.* 111012 (1899); *C.-B.* 1900 II, 152). Imitation des Pt durch eine Cu-Zn-Legierung: ANONYMUS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) 22, (1832) 383). — Man kann Pt zur Reinigung des Ar von He verwenden, da das Pt das He aufnimmt, das Ar aber nicht. M. W. TRAVERS (*Proc. Roy. Soc.* 60, (1897) 449). — $PtCl_4$ dient zum Bronzieren von Cu und dessen Legierungen, J. HUNT (*London J. Arts* 17, 102; *Dingl.* 168, 35; *C.-B.* 1863, 560); zur „Oxydation" von Silber. CH. BULLMANN (*Min. Ind.* 1, (1892) 387). Färbung von Cu, Messing usw. mit $PtCl_4$: J. HUNT (*Dingl.* 168, (1863) 35). Intensive Schwarzfärbung von Cu-Legierungen und von Ag durch $PtCl_2$: P. WEISKOPF (*Dingl.* 215, (1875) 470). — Platiniertes Mg ist ein vorzügliches Reduktionsmittel; reduziert z. B. Nitrobenzol in alkoh. Lsg. quantitativ zu Anilin, BALLO (*Ber.* 16, 694; *J. B.* 1883, 351); kann benutzt werden, um die Dissoziation eines wasserhaltigen Salzes in wss. Lsg. zu demonstrieren, O. LEHMANN (*Z. Kryst.* 12, 377; *J. B.* 1886, 504); reduziert das CO_2 in einer Lsg. von Na_2HPO_4 und $(NH_4)_2CO_3$ nicht zu Ameisensäure. LIEBEN (*Monatsh.* 18, 582; *J. B.* 1897, 665). — Als Porzellanfarbe: H. BORNTRÄGER (*Chem. Ztg.* 8, 17; *C.-B.* 1893 I, 371); BOUDON DE ST. AMAND (*Descr. d. Machines, Brevets d'Invent. par Christian* 16, 5; *Dingl.* 41, (1831) 219); E. HANSEN (*Metallarb.*; *Polyt. Notizbl.* 31, 287; *C.-B.* 1876, 800); H. ROESSLER (*Sprechsaal* 1885, 385; *Dingl.* 258, 275; *J. B.* 1885, 2112); A. SALVÉTAT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 25, (1849) 342; *Ann.* 72, (1849) 263; *Ann. Mines* [4] 19, (1851) 414; *J. prakt. Chem.* 47, (1849) 233). K_2PtCl_6 als Zeugdruckfarbe: K. W. G. KASTNER (*Kastn. Arch.* 26, (1834) 407). Anwendung von $PtCl_4$ als unzerstörbare rote Tinte zum Zeichnen von Leinen: M. REIMANN (*Scient. Amer.* 21, (1869) 162; *Dingl.* 195, (1870) 285). Mit einer hygroskopischen Substanz versetztes $PtCl_4$ dient als Tinte zum Zeichnen auf Papier, indem man nach dem Schreiben die Schriftzüge der Einw. von Hg-Dämpfen aussetzt. MERGET (*D. Ind. Ztg.* 1872, 225; *C.-B.* 1872, 444). Farberzeugung durch Pt-Verbb. auf der Faser: H. AMBRONN (*Z. wiss. Mikr.* 22, (1905) 349; *C.-B.* 1906 I, 220). Die sogenannte Pflugsche Platinfarbe enthält kein Platin. FILSINGER (*Dingl.* 221, (1876) 288). Ueber diese Farbe s. a. HEYL (*Gewerbebl. Hessen* 38, 229; *Polyt. Notizbl.* 30, 267; *C.-B.* 1875, 711); W. KÜMMEL (*D. Bauztg.* 1877, 267; *Dingl.* 225, 215; *C.-B.* 1877, 1232). — Na_2PtCl_6 als Heilmittel für Epilepsie: J. L. PREVOST (*Med. Ges. Genf; Ann.* 5, (1833) 231). Anwendung von kolloides Pt enthaltenden Salben: C. AMBERGER (*D. R.-P.* 229306 (1909)); KALLE u. Co. (*D. R.-P.* 268311 (1912); *C.-B.* 1914 I, 319). Steigerung der bakteriziden Eigenschaften von organischen As-Verbb. durch Einführung von Pt in die Verbb.: FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS u. BRÜNING (*D. R.-P.* 268220 (1912); 268221 (1912); *C.-B.* 1914 I, 204). — Pt wird als günstige Unterlage für die Erzeugung von gefärbten Bildern durch elektrolytische Herst. auf Daguerrotyp-Platten benutzt. J. RIEDER (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 911; *C.-B.* 1904 I, 5).

V. Analytisches. A. *Nachweis.* a) *Vorproben.* — Gediegenes Pt und Platiniridium sind vor dem Lötrohr unschmelzbar. Man kann sie durch eine weitere Behandlung vor dem Lötrohr nicht so zerlegen, daß man jedes einzelne noch darin enthaltene Metall durch eine bestimmte Rk. nachweisen kann. Bei der Prüfung mit Borax oder Phosphorsalz schm. sie nicht, oxydieren sich nicht und lösen sich nicht auf. Man erhält (wenn man die Verb. vorher mit der Feile sehr fein verteilt hat) mehr oder weniger gefärbte Glasperlen, wobei die Färbung von den beigemengten oxydierbaren Metallen (besonders von Fe und Cu) herrührt. Beim Schmelzen von derlei Erzen auf Kohle neben Borax zusammen mit Probierblei und Abtreiben des Metallgemischs in Knochenasche erhält man eine unschmelzbare, noch viel Pb enthaltende, glanzlose und etwas spröde Verb. Setzt man aber ein nicht zu kleines Goldkorn zu und treibt bei starker Hitze ab, so gelingt es bisweilen ein gelblichweißes oder fast platingraues, von Pb völlig reines, glänzendes Metallkorn zu erhalten. Entsteht dieses nicht, so wendet man noch verglaste Borsäure an, wodurch [Näheres im Original] sich ein glänzendes Metallkorn bildet. Das erhaltene Metallgemisch von Au, Pt, Rh, Ir, Pd und Os plattet man aus, erhitzt auf der Kohle zum Glühen und löst in Königswasser. Dabei bleibt Ir fein verteilt metallisch zurück. Die Lsg. dampft man mit der nötigen Menge NH_4Cl vorsichtig zur Trockne und wäscht mit 60- bis 70-grädigem A. aus. So bleibt Au neben noch anderen l. Salzen in

Lsg. Das zurückbleibende Platindoppelsalz ist hellgelb und verwandelt sich beim Glühen im Platinlöffel in Platinschwamm. (Auf die geringen Beimengungen von Pd, Rh, Os kann nicht eingegangen werden.) C. F. Plattner (*Probierkunst mit dem Lötrohre*, 6. Aufl., *bearb. von F. Kolbeck, Leipzig* **1897**, 292). Pt-Verbb. geben beim Glühen in der oberen Oxydationsflamme mit Na_2CO_3 am feinen Platindraht eine graue schwammige M., die sich im Achatmörser zu glänzenden silberweißen duktilen Metallflittern zerreiben läßt. Diese sind in HNO_3 für sich und in HCl für sich unl., werden aber durch Königswasser, wenn das Pt rein war, mit hellgelber, wenn es Rh, Ir oder Pd enthielt, mit bräunlichgelber Farbe gel. Die Lsg. gibt beim Versetzen mit $Hg(CN)_2$-Lsg. und Anblasen mit NH_3 keinen weißen flockigen, sondern sogleich einen helleigelben kristallinischen Nd. von $(NH_4)_2PtCl_6$. R. Bunsen (*Ann.* **138**, (1866) 284; *Phil. Mag.* [4] **32**, (1866) 100; *Z. anal. Chem.* **5**, (1866) 371). Pt gibt nach dem Schmelzen vor dem Lötrohr mit Borax und weiterem Erhitzen nach Zusatz von Natriumpolysulfid in der Reduktionsflamme eine mahagonifarbige klare durchscheinende Masse. F. Jean (*Scientif. Press* (*S. Francisco*) **23**, (1881) No. 13; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **30**, (1871) 414). Pt färbt die Boraxperle nach dem Benetzen mit verd. Lsg. und folgendem Verschmelzen rehbraun, J. Donau (*Monatsh.* **25**, 545; *C.-B.* **1904** II, 918); im durchfallenden Licht, milchig getrübt im auffallenden, wobei 0.05 μg Pt zur Färbung der Perle genügen. Donau (*Monatsh.* 25, 913; *C.-B.* **1904** II, 1256). Auch die Phosphorsalzperle wird durch Pt (0.08 μg) rehbraun gefärbt; bei größerer Menge Opaleszenz bis Trübung. Große Mengen Alkalisalze ändern die Färbung. Bei Ggw. von freier H_2SO_4 und freien Halogenen bleibt die Rk. aus; freie HCl, SiO_2, Wasserglas verhindern sie nicht. Mehr als 5% Pt verdeckt die Au-Färbung der Perle. Ist 15 mal mehr Au als Pt vorhanden, so erscheint die Perle braunrot bis violettrot. Da der kolloide Zustand des Au schneller als der des Pt vergeht, so kann Pt meist noch nach längerem Erhitzen nachgewiesen werden. Donau (*Z. Chem. Ind. Koll.* 2, 273; *C.-B.* **1908** I, 1576). — Die Oxydation der Bestandteile des Leuchtgases, besonders des H, mit fein verteiltem Pt, Pd, Rh oder Ir als Katalysator wird von einem Glühen begleitet, das charakteristisch verschieden für jedes einzelne Metall ist. Darauf läßt sich eine qualitative Nachweismethode der verschiedenen Metalle gründen. Die Grenze des Nachweises ist für Pt 0.002 mg. Man bringt die Substanz in Lsg., saugt etwa 0.2 ccm der Lsg. durch dünnes Asbestpapier auf, indem man das Papier abwechselnd in die Lsg. taucht und das W. verdampft, bis die gewünschte Menge aufgenommen ist. Dann erhitzt man das Papier zur Rotglut und hält in den Gasstrom des Bunsenbrenners. Während eine große Anzahl anderer Metalle selbst in großen Ueberschüssen (1000- bis 10000-mal) die Glühprobe auf Pt nicht hindern, liegt für Alkalimetalle die obere Grenze des Gelingens der Rk. bei einem Verhältnis von etwa 800 : 1, für Au von 500 : 1. Fällt man das Au vorher durch Oxalsäure, so erhöht sich die Schädlichkeitsgrenze auf 2500 : 1. L. J. Curtman u. P. Rothberg (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, 718; *C.-B.* **1911** II, 489).

b) *Auffindung im Gang der qualitativen Analyse.* — C. Claus (*Pharm. Z. Rußl.* **1**, (1862) 333); A. A. Noyes u. W. C. Bray (*J. Am. Chem. Soc.* 29, 137; *C.-B.* **1907** I, 1350); A. Orlowski (*Z. anal. Chem.* 22, (1883) 357); J. Petersen (*Z. anal. Chem.* **45**, 342; *C.-B.* **1906** II, 361); Pozzi Escot (*Bull. soc. chim.* [4] **9**, 812; *C.-B.* **1911** II, 1377); A. Rawitsch (*J. russ. phys. Ges.* **30**, (1898) 761; *C.-B.* **1899** I, 377). [S. a. unter C[1]., S. 243.]

c) *Einzelne Reaktionen auf Platin.* — Besonders für Pt charakteristische Rkk. sind: hellgelbe Ndd. mit KCl und NH_4Cl, Rotfärbung und Nd. mit KJ, weiße Ndd. nach Zusatz von überschüssigem NH_3 und Säuren. C. Claus (*Beiträge z. Chem. der Platinmetalle, Dorpat* **1854**, 40). $PtCl_4$ wird durch $HgNO_3$ augenblicklich zu pomeranzengelbem, zugleich mit HgCl ausfallendem $PtCl_2$ reduziert. Eine Lsg. von 0.00001 T. $(NH_4)_2PtCl_6$ in W. gibt noch augenblicklich eine stark gelbe Färbung und bald einen Nd., eine von 0.000002 T. wird noch nach wenigen Minuten deutlich gelb. Bei Ggw. von viel HCl wird der Nd. völlig weiß, bei weniger (1 T. $(NH_4)_2PtCl_6$, 300 T. HCl, 100000 T. W.) beim Kochen graubraun. Bei stark vorherrschender HNO_3 kann noch 0.00001 T. entdeckt werden. G. Forchhammer (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1826**/27, 8; *Schw.* 52, (1828) 3). Beim Versetzen einer Lsg. von H_2PtCl_6 mit Natriumhydrosulfit schlägt die gelbe Farbe augenblicklich in Dunkelrot um unter B. von H_2PtCl_4. Der auch in verd. Lsg. sehr auffällige Farbenumschlag kann zum Nachweis des Pt benutzt werden. Eine Lsg., die in 1 l 0.1 g Pt enthält und nur ganz schwach gelb gefärbt ist, färbt sich auf Zusatz einiger Tropfen Natriumhydrosulfit-Lsg. sofort intensiver. Beim Erwärmen scheidet sich S ab, der aber wieder in Lsg. geht, während die Fl. rotgelb (in

einer mehrere cm dicken Schicht rot) wird. Die völlig farblose Lsg., die in 1 l 0.01 g Pt enthält, bleibt auch bei Zusatz des Reagens farblos. Erwärmt man aber, bis sich der zuerst ausgeschiedene S wieder gelöst hat, so erhält man eine schwach gelbliche, in 10 cm dicker Schicht rotgelbe Fl. Auf diese Weise läßt sich Pt leicht neben Au nachweisen. O. Brunck (*Ann.* **336**, (1904) 295). — Die zuverlässigste Rk. auf Pt ist die Rotfärbung durch salzsaures $SnCl_2$ in Platinlösungen. Ihre Empfindlichkeit ist so groß, daß sich 10^{-7} g Pt in 1 ccm Fl. noch eben durch Gelbfärbung erkennen lassen, L. Wöhler mit A. Spengel (*Z. Chem. Ind. Koll.* **7**, (1910) 243, 249); daß man in 10 ccm einer Lsg. die gelbe Färbung noch mit Sicherheit erkennen kann, wenn darin $^1/_{200}$ mg Pt enthalten ist. R. Ruer (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 310). — Tröpfelt man phosphorhaltige HJ [Darst. im Original] in eine (selbst sehr verd.) Lsg. von $PtCl_4$, so nimmt sie fast sogleich (eine etwas konz. Lsg. sofort) eine dunkel weinrote oder rotbraune Farbe an, die nach einigen Minuten intensiver und nach 10 Minuten noch auffallender wird. Läßt man die Lsg. dann einen oder zwei Tage stehen, so scheidet sich auf der Oberfläche und an den Seiten des Gefäßes eine Haut von völlig metallischem Pt ab. B. Silliman (*Am. J. sci. (Sill.)* **6**, (1823) 276; *Schw.* **42**, (1824) 121). Auch phosphorfreie HJ reagiert mit $PtCl_4$-Lsg. wie eben angegeben. Doch ist die mit Pd erhaltene Rk. sehr ähnlich der mit Pt auftretenden. [Einzelheiten im Original.] A. Pleischl (*Kastn. Arch.* **5**, (1825) 160; *Schw.* **43**, (1825) 385). — Sehr geringe Mengen Pt lassen sich durch die Rotfärbung von $PtCl_4$ durch überschüssiges KJ nachweisen. Die Empfindlichkeit der Rk. ist so groß, daß eine sofortige dunkelrosarote Färbung noch bei 0.0001 g Pt auf Zusatz eines Tropfens KJ erfolgt, daß bei einem Gehalt von 0.000001 g Pt nach einigen Minuten eine schwach rosarote Färbung, die beim Stehen an Intensität zunimmt, erhalten wird. Die äußerste, grade noch nach mehrstündigem Stehen nachweisbare Menge ist 0.0000005 g Pt. H_2SO_4 scheint bei starker Verd. keinen nachteiligen Einfluß auszuüben, im Gegenteil ein Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Säure das Eintreten der Rk. zu befördern. Die Färbung wird durch Erhitzen, durch H_2S, Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$, H_2SO_3 und $HgCl_2$ zerstört. [Einzelheiten bei Ggw. verschiedener Metalle im Original.] F. Field (*Chem. N.* **43**, (1881) 75; *Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 252). Diese Rk. mit KJ ist zwar sehr empfindlich, aber nicht so zuverlässig wie die mit $SnCl_2$. Wöhler. In der „koloriskopischen Kapillaren" [Näheres im Original] läßt sich $PtCl_4$ mit KJ (10%ig.) noch bei einem Gehalt von 0.004 bis 0.005 mg Pt in 1 ccm durch deutliche Rotfärbung nachweisen. Die geringste nachweisbare Platinmenge beträgt etwa 0.005 μg. F. Emich u. J. Donau (*Ber. Wien. Akad.* [II^b] **116**, (1907) 732; *Monatsh.* **28**, (1907) 825). — Jodsäure als Reagens: G. G. Aquilina (*Soc. méd. d'encourag. de Malthe, 20. Februar* **1845**; *J. Chim. méd.* [3] **1**, (1845) 682). — Durch Fällung mit $K_4Fe(CN)_6$ läßt sich noch 1 T. Pt in 5000 T. Lsg. nachweisen. [Näheres s. bei Pt und seine Verbb. im Allgemeinen, Abschnitt I, B, c), S. 195.] R. Meldrum (*Chem. N.* **78**, (1898) 270). — Der Nachweis mit Hg (völlig reinem) ist noch möglich für Lsgg., die 1 T. K_2PtCl_6 auf 3000000 T. W. enthalten. E. Sonstadt (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 985). — Mit Benzidin (Lsg. von 1 g Benzidin in 10 ccm Essigsäure + 50 ccm W.) gibt eine stark verd. Pt-Lsg. in kurzer Zeit einen blauen flockigen Nd., der sich gut absetzt und unter Umständen auch zur quantitativen Bestimmung dienen kann. Erwärmen befördert die Abscheidung des Nd. und färbt ihn dunkler. Durch Ggw. freier Mineralsäuren wird das Ausfallen in der Kälte verzögert. Empfindlichkeitsgrenze bei 0.0000125. G. Malatesta u. E. Di Nola (*Boll. Chim. Farm.* **52**, 461; *C.-B.* **1913** II, 716).

d) *Mikrochemischer Nachweis.* — Zum mikrochemischen Nachweis wird $PtCl_2$ als Cuprammonium-Chloroplatinit (Salz von Millon und Commaille) gefällt. Beim Versetzen einer Lsg. von K_2PtCl_4 mit etwas $CuSO_4$, ziemlich viel NH_4Cl und überschüssigem NH_3 scheiden sich violette Nadeln ab, die in Lsgg. mit 0.1% K_2PtCl_4 200 μ lang werden und noch bei einem Gehalt von 0.01% erkennbar ausfallen. Grenze der Rk. bei 0.00006 mg Pt. $PtCl_4$ wird auf folgende Weisen nachgewiesen: 1. KCl gibt gelbe gut ausgebildete Oktaeder von 10 bis 50 μ. In weniger als 0.1% $PtCl_4$ enthaltenden Lsgg. wirkt KCl zu träge. Sehr verd. Lsgg. muß man bis zum Eintrocknen verdunsten lassen, um Kristalle von K_2PtCl_6 zu erhalten. Bei Anwesenheit beträchtlicher Mengen von Alkalisalzen führt auch dieses Verf. nicht zum Ziel. Grenze der Rk. bei 0.0006 mg Pt. 2. RbCl fällt 0.1% $PtCl_4$ enthaltende Lsgg. fast augenblicklich in Kristallen, die etwa 3 mal so klein sind wie die nach (1) erhaltenen. CsCl reagiert noch augenblicklich in Lsgg. mit nur 0.03% $PtCl_4$. Die Kristalle haben einen Durchmesser von 2 μ. Grenze der Rk. bei 0.0002 mg Pt. 3. Tl_2SO_4 reagiert noch deutlich bei 20000-facher Verd. des $PtCl_4$. Die Kristalle sind sehr klein. Aus einigermaßen konz. Lsgg. fällt gelber Staub. Verwechslung mit Chloroiridat ist ausgeschlossen, da $IrCl_4$ durch Tl_2SO_4 reduziert wird. Grenze der Rk. bei 0.000004 mg Platin. H. Behrens (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 152). Mikrochemischer Nachweis von Pt mittels des Sulfidfadens (Schießwolle wiederholt abwechselnd in etwa 15%ig. Lsgg. von

Na_2S und $ZnSO_4$ getaucht, gut abgepreßt, zuletzt abgespült und getrocknet). Der Sulfidfaden wird dunkelbraun. Nd. unl. in Säuren, fast unl. in $(NH_4)_2S$. Grenze 0.008 μg Pt. F. EMICH (*Ann.* **351**, 426; *C.-B.* **1907** I, 1072). Der mikrochemische Nachweis von Pt gelingt noch bei Anwendung von 1 g einer Substanz, die 3 g Pt in der Tonne enthält. EMICH (*Ber.* **43**, (1910) 36). S. a. M. E. POZZI-ESCOT (*Ann. chim. anal.* **4**, (1899) 397; *C.-B.* **1900** I, 224).

e) *Verschiedenes.* — Qualitativer Nachweis mit einfachen Mitteln: C. HÜTTNER (*Deutsche Mechaniker Ztg.* **1912**, 65; *C.-B.* **1912** II, 149). — In Abwässern der Edelmetallfabriken: A. MAHRINGER (*Elektrochem. Z.* **18**, (1912) 301, 336). — Zur qualitativen Erkennung von Au neben Pt wird Ausschütteln mit Ae. empfohlen von F. MYLIUS u. DIETZ (*Ber.* **31**, (1898) 3187). Nachweis von Pt in Au auch bei A. D. VAN RIEMSDIK (*Arch. néerland.* **15**, (1880) 185; *Ann. Chim. Phys.* [5] **20**, (1880) 66; *Chem. N.* **41**, (1880) 126, 266; *Ber.* **13**, (1880) 936). — Erkennung der Verunreinigungen durch Verflüchtigung des Platins: F. MYLIUS u. F. FOERSTER (*Ber.* **25**, (1892) 675). Die geringste Spur von Ir in H_2PtCl_6 läßt sich mittels Luteokobaltplatinchlorid entdecken. GIBBS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **37**, (1864) 60).

B. *Quantitative Bestimmung.* — Allgemeines über Bestimmungsmethoden von Platin: M. VÈZES (*Ann. Chim. Phys.* [6] **29**, (1893) 155). — a) *Gewichtsanalytisch.* α) *Elektrolytisch.* — A. CLASSEN (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 211); J. LANGNESS (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 459; *C.-B.* **1907** II, 93); L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, (1894) 443, Fußnote); F. RÜDORFF (*Z. angew. Chem.* **1892**, 695; *J. Chem. Soc.* **64**, (1893) II, 305); E. F. SMITH (*Am. Chem. J.* **13**, 206; *C.-B.* **1891** I, 731); E. F. SMITH u. F. MUHR (*Ber.* **24**, 2175; *C.-B.* **1891** II, 497); E. F. SMITH u. D. L. WALLACE (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, 612; *C.-B.* **1895** II, 616).

β) *Verschiedenes.* — [S. a. das Literatur-Verzeichnis auf S. 234, 235.] — Reduktion durch Magnesium: BORG (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1524; *Ber.* **26**, (1893) 728); FR. FAKTOR (*Pharm. Post* **38**, 175; *C.-B.* **1905** I, 1305). Gravimetrische Best. mit Ameisensäure, mit Hydrazinsalzen, durch Veraschen, durch Fällung als Tl_2PtCl_6: E. RUPP (*Arch. Pharm.* **242**, 143; *C.-B.* **1904** I, 1034). Reduktion von $(NH_4)_2PtCl_6$ zu Metall: MAHRINGER. Best. in ammoniakalischer Lsg. durch Hydrazin: P. JANNASCH u. C. STEPHAN (*Ber.* **37**, 1980; *C.-B.* **1904** II, 65). Zur Best. von Pt mit Hydroxylamin vgl. N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) II, 453). Fällung des Pt als PtO_2 durch Br und Alkali: D. VITALI (*Boll. Chim. Farm.* **38**, 665; *C.-B.* **1899** II, 991). Best. als Sulfid: R. GAZE (*Ap. Ztg.* 27, (1912) 959; *C.-B.* **1913** I, 464).

b) *Maßanalytisch.* — E. HINTZ (*Z. anal. Chem.* **35**, (1896) 72); L. L. DE KONINCK (*Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 406; *Chem. Ztg.* **19**, (1895) 901); F. MOHR (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 137); H. PETERSON (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 59); E. RUPP (*Arch. Pharm.* **242**, 143; *C.-B.* **1904** I, 1033).

c) *Kolorimetrisch.* — Best. durch B. von $Pt_2Sn_2O_{10}$: L. WÖHLER (*Ber.* **36**, (1903) 3483); R. RUER (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 310); WÖHLER mit A. SPENGEL (*Z. Chem. Ind. Koll.* **7**, (1910) 244).

C. *Trennungen.* C[1]. *Allgemeines.* — Trennung des Pt bzw. der Platinmetalle von den Metallen der H_2S-Gruppe: U. ANTONY u. L. NICCOLI (*Gazz. chim. ital.* **22**, (1892) II, 408; *C.-B.* **1893** I, 321; *J. Chem. Soc.* **64**, (1893) III, 192); T. BALLEY (*J. Chem. Soc.* **49**, 735; *J. B.* **1886**, 1950); BISCHOFF (*Rechenschaftsber. des Kölner Gymnasiums* 1862); M. FRENKEL (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 217); E. KNOEVENAGEL u. E. EBLER (*Ber.* **35**, (1902) 3059); R. SCHIFF u. N. TARUGI (*Ber.* **27**, (1894) 3437; *Z. anal. Chem.* **34**, (1895) 456); A. RAWITSCH (*J. russ. phys. Ges.* **30**, (1898) 761; *C.-B.* **1899** I, 376); N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) II, 171). Trennung von den übrigen Elementen: A. A. NOYES (*Chem. N.* **93**, 134, 146, 156, 171; *C.-B.* **1906** II, 69); M. EMM. POZZI-ESCOT (*Bull. soc. chim. Belg.* 22, 327; *C.-B.* **1908** II, 1125). — Die Trennung der Platinmetalle von einander durch Fällung des Gemisches der Chloride mit überschüssigem NH_4Cl oder KCl ist unmöglich. [Einzelheiten siehe für das Verhalten des Pt in Ggw. von Fe bei Pt und Fe, sonst bei den Kapiteln Rh, Ir und Ru.] H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. J. S. STAS (*Procès-verbaux des séances de 1877 du comité international des poids et mesures, Paris* 1878, 154). Trennung der Platinmetalle von einander: A. JOLY u. E. LEIDIÉ (*Compt. rend.* **112**, 1259; *Chem. N.* **63**, 292; *Ber.* **24**, 801; *J. Chem. Soc.* **60**, 1554; *Chem. Ztg.* **15**, (1891) *Rep.*, 174; *C.-B.* **1891** II, 225); LEIDIÉ (*Compt. rend.* **131**, (1900) 888; *Bull. soc. chim.* [3] 25, 9; *C.-B.* **1901** I, 64). Einfacher Gang zur Auffindung der Platinmetalle: F. MYLIUS u. R. DIETZ (*Ber.* **31**, (1898) 3191). — S. a. die Zusammenfassung von A. FORSTER (*Z. anal. Chem.* 5, (1866) 117).

C². *Im Besonderen.* a) *Von Antimon.* — A. Béchamp u. C. Saint-Pierre (*Compt. rend.* **52**, (1861) 757; *J. prakt. Chem.* **84**, (1861) 382; *Chem. N.* **4**, (1861) 284; *Rép. chim. pure appl.* **3**, (1861) 232; *Dingl.* **160**, (1861) 372); G. Campari (*Ann. di chim.* **74**, (1882) 1; *Ber.* **15**, (1882) 958; *Chem. Ztg.* **6**, (1882) 161); P. J. Dirvell (*Bull. soc. chim.* [2] **46**, (1886) 806; *Ber.* **20**, (1887) 341; *Dingl.* **263**, (1887) 538; *Repert. anal. Chem.* **7**, (1887) 248; *Analyst* **12**, (1887) 142; *J. Soc. Chem. Ind.* **6**, (1887) 384; *Chem. Ztg.* **11**, (1887) *Rep.*, 4; *Z. anal. Chem.* **28**, (1889) 701); V. Faget (*Bull. soc. chim.* **3**, (1861) 66; *J. B.* **1861**, 865); C. R. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **25**, (1886) 200; *Ber.* **19**, (1886) 629; *J. Chem. Soc.* **50**, (1886) 651; *J. russ. phys. Ges.* [II] **18**, (1886) 254; *Analyst* **11**, (1886) 93); L. L. de Koninck u. A. Lecremier (*Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 462; *Ber.* **21**, (1888) 672; *J. Chem. Soc.* **54**, (1888) 1344; *Rev. Min.* **1888**, 238; *Chem. N.* **58**, (1888) 172; *J. russ. phys. Ges.* [II] **21**, (1889) 59; *Analyst* **13**, (1888) 118; *J. Am. Chem. Soc.* **10**, (1888) 156).

b) *Von Arsen.* — Campari; P. de Clermont u. Frommel (*Compt. rend.* **86**, (1878) 828; *J. Pharm. Chim.* [4] **28**, (1878) 176; *Bull. soc. chim.* [2] **29**, (1878) 290; *Dingl.* **229**, (1878) 302; *Gazz. chim. ital.* **8**, (1878) 480); Dirvell; L. Elsner (*J. prakt. Chem.* **35**, (1845) 310; *Dingl.* **98**, (1845) 128); Fresenius; H. Freudenberg (*Z. physik. Chem.* **12**, 97; *C.-B.* **1893** II, 675); De Koninck u. Lecremier.

c) *Von Baryum.* — P. Jannasch u. C. Stephan (*Ber.* **37**, 1980; *C.-B.* **1904** II, 65)

d) *Von Blei.* — J. Haidlen u. C. R. Fresenius (*Ann.* **43**, (1842) 145).

e) *Von Brom.* — H. Topsöe (*Tidsskr. Fys. Kem.* **7**, 161; *Z. anal. Chem.* **9**, 30; *Z. Chem.* **1870**, 448; *Bull. soc. chim.* [2] **14**, 46; *J. B.* **1870**, 940; *C.-B.* **1871**, 301).

f) *Von Cadmium.* — Jannasch u. Stephan; E. F. Smith u. F. Muhr (*Am. Chem. J.* **13**, 417; *Ber.* **24**, 2175; *C.-B.* **1891** II, 497).

g) *Von Calcium.* — Jannasch u. Stephan.

h) *Von Chlor.* — W. Gulewitsch (*Tagebl. Congr. Russ. Naturf. Aerzte* **1894**, No. 10; *Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 342); Topsöe.

i) *Von Eisen.* — Mylius u. Foerster (*Ber.* **25**, (1892) 665); Stas u. Deville bei Mylius u. Foerster.

k) *Von Gallium.* — P. E. Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* **95**, 1332; *Chem. N.* **45**, 207, 228; *J. Chem. Soc.* **44**, 294; *J. B.* **1882**, 1296).

l) *Von Gold.* — N. Awerkejeff (*J. russ. phys. Ges.* **34**, (1902) 828; *C.-B.* **1903** I, 562; *Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 333); W. Bettel (*Chem. N.* **56**, 133; *J. Chem. Soc.* **52**, 1084; *C.-B.* **1887**, 1362); H. Carmichael (*J. Soc. Chem. Ind.* **22**, (1903) 1324; *C.-B.* **1904** I, 544); Chaudet (*Ann. Chim. Phys.* **2**, (1816) 264; *Ann. Min.* **2**, (1817) 105); F. P. Dewey (*J. Ind. Eng. Chem.* **4**, 257; *Chem. N.* **106**, 8; *C.-B.* **1912** II, 384); Freudenberg (*a. a. O.*, 114); Jannasch u. O. von Mayr (*Ber.* **38**, (1905) 2130); H. von Jüptner (*Anz. Wien. Akad.* **15**, (1871) 161; *C.-B.* **1878**, 695; *Bull. soc. chim.* [2] **33**, (1880) 448; *Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 104; *Chem. Ztg.* **4**, 276; *J. B.* **1880**, 1196); Kemp (*Repert.* **24**, (1841) 235; *Ann. Min.* [4] **2**, (1842) 220; *Pharm. C.-B.* **1841**, 943); L. G. Kollock (*J. Am. Chem. Soc.* **21**, (1899) 923); G. Krüss u. L. Hoffmann (*Ann.* **238**, 30; *J. Chem. Soc.* **52**, 554; *C.-B.* **1887**, 840; *Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 66); F. Mylius u. C. Hüttner (*Ber.* **44**, (1911) 1324); H. Pirngruber (*Eng. Min. J.* **44**, (1887) 256, 326; *Ber.* **21**, 312; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **47**, 29; *J. Chem. Soc.* **54**, 656; *C.-B.* **1888**, 84; *J. B.* **1888**, 2560); E. Přiwoznik (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **47**, 356; *C.-B.* **1899** II, 539); A. D. van Riemsdijk (*Mededeel. Labor. Rijks Munt.* 1882, No. 5; *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **1**, (1882) 188; *Ber.* **16**, (1883) 387; — *Mededeel. Lab. Rijks Munt.* 6; *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **4**, 263; *Chem. Ztg.* **9**, 1854; *C.-B.* **1885**, 952; *J. B.* **1885**, 1942 [II]); Smith u. Muhr; L. Vanino u. L. Seemann (*Ber.* **32**, 1968; *C.-B.* **1899** II, 320); R. Willstätter (*Ber.* **36**, 1830; *C.-B.* **1903** II, 218); E. Wohlwill (*Z. Elektrochem.* **4**, 379, 402, 421; *C.-B.* **1898** II, 833).

m) *Von Jod.* — Topsöe.

n) *Von Iridium.* — U. Antony (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **1**, (1892) I, 121; *Gazz. chim. ital.* **22**, (1892) I, 275; *Bull. soc. chim.* [3] **7**, (1892) 1031; *J. Chem. Soc.* **62**, (1892) 1285); Ch. Barreswil (*Compt. rend.* **22**, (1846) 420); Berzelius (*Lehrb. Chem.* **1846**, II, 429); P. Bergsöe (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 322); Claus (*Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat* **1854**); W. C. Heraeus (*Dingl.* **220**, (1876) 95); A. Joly u. E. Leidié (*Compt. rend.* **112**, 1259; *Chem. N.* **63**, 292; *Ber.* **24**, 801; *J. Chem. Soc.* **60**, 1554; *C.-B.* **1891** II, 225); Leidié (*Compt. rend.* **131**, (1900) 888; *Bull. soc. chim.* [3] **25**, 9; *C.-B.* **1901** I, 64);

Leidié u. L. Quennessen (*J. Pharm. Chim.* [8] **14**, (1901) 351; *J. Soc. Chem. Ind.* **20**, (1901) 1242; *Bull. soc. chim.* [3] 27, 179; *C.-B.* **1902** I, 907); Mucklé u. Wöhler (*Ann.* **104**, (1857) 368); Mylius u. Dietz (*Ber.* **21**, (1888) 3187); Pirngruber; Quennessen (*Chem. N.* **92**, 29; *Bull. soc. chim.* [3] **33**, 875; *C.-B.* **1905** II, 854); S. P. Sadtler (*Dissert., Göttingen* **1871**; *Chem. N.* **24**, (1871) 281); H. Sainte-Claire Deville u. H. Debray (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1559; *Ann. Min.* [5] **17**, (1860) 77); H. Sainte-Claire Deville u. J. S. Stas (*Procès verb. séances 1877 com. intern. poids mesur.* **1878**, 165); W. von Schneider (*Ann. Suppl.* **5**, (1867) 261); H. Senn (*Z. Elektrochem.* **11**, 229; *C.-B.* **1905** I, 1365); Seubert (*Ber.* **14**, (1881) 865); E. F. Smith (*Am. Chem. J.* **14**, (1892) 435; *Ber.* **26**, (1893) 60; *Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 391); Th. Wilm (*J. russ. phys. Ges.* **18**, (1886) 376; *Ber.* **19**, (1886) 950).

o) *Von Kalium.* — Jannasch u. Stephan.

p) *Von Kobalt.* — Jannasch u. Stephan.

q) *Von Kupfer.* — Chaudet; S. G. Hedin (*Om pyridinens platinabaser, Lund* **1886**, 29); Jannasch u. Stephan; N. S. Kurnakoff (*Z. anorg. Chem.* 17, (1898) 227); Mylius u. Foerster; Stas mit Deville bei Mylius u. Foerster.

r) *Von Magnesium.* — Jannasch u. Stephan.

s) *Von Mangan.* — Jannasch u. Stephan.

t) *Von Natrium.* — Jannasch u. Stephan.

u) *Von Nickel.* — Jannasch u. Stephan.

v) *Von Osmium.* — Joly u. Leidié; Leidié; Leidié u. Quennessen; Pirngruber.

w) *Von Palladium.* — C. Brunner (*Mitt. naturf. Ges. Bern* **1864**, 17; *Pogg.* **122**, (1864) 159); P. Cohn u. F. Fleissner (*Monatsh.* **17**, 361; *Ber.* **29**, 876; *C.-B.* **1896** II, 759); Joly u. Leidié; J. Langness (*J. Am. Chem. Soc.* 29, 459; *C.-B.* **1907** II, 93); Leidié; Leidié u. Quennessen; O. Makowka (*Z. anal. Chem.* **46**, (1907) 146); Pirngruber; Stas mit Deville bei Mylius u. Foerster; M. Wunder u. V. Thüringer (*Z. anal. Chem.* 52, 660; *C.-B.* **1913** II, 1705).

x) *Von Quecksilber.* — Freudenberg; Kollock; Smith u. Muhr.

y) *Von Rhodium.* — Deville u. Stas; Joly u. Leidié; Langness; Leidié; Leidié u. Quennessen; Pirngruber.

z) *Von Ruthenium.* — Deville u. Stas; Joly u. Leidié; Leidié; Leidié u. Quennessen; Pirngruber.

aa) *Von Silber.* — F. Braun (*Ann. Phys.* [4] **17**, 359; *C.-B.* **1905** II, 375); Carmichael; Chaudet; Dewey; Freudenberg; von Jüptner; Kollock; Přiwoznik; van Riemsdijk (II); Smith u. Muhr; H. N. Warren (*Chem. N.* **66**, 140; *C.-B.* **1892** II, 759).

bb) *Von Strontium.* — Jannasch u. Stephan.

cc) *Von Tellur.* — F. Becker (*Ber. Erl.* **8**, (1876) 23; *Ann.* **180**, (1876) 268; *Z. anal. Chem.* 15, (1876) 338).

dd) *Von Thallium.* — Warren (*Chem. N.* 55, (1887) 241; *Ber.* **20**, (1887) 483; *Dingl.* **264**, (1887) 635; *J. Chem. Soc.* 52, (1887) 702).

ee) *Von Wismut.* — Haidlen u. Fresenius.

ff) *Von Wolfram.* — Jannasch u. Stephan; A. Rosenheim (*Ber.* **24**, (1891) 2399).

gg) *Von Zink.* — Jannasch u. Stephan.

hh) *Von Zinn.* — Béchamp u. Saint-Pierre; Campari; Dirvell; Elsner; Fresenius; Freudenberg; de Koninck u. Lecremier; L. Wöhler u. A. Spengel (*Z. anal. Chem.* **50**, 165; *C.-B.* **1911** I, 1250).

D. *Analyse bestimmter Produkte.* a) *Platinerz.* — Berzelius (*Pogg.* **13**, (1828) 527); Classen (*Dingl.* **259**, (1886) 95); Claus (*Bull. Acad. Pétersb.* **3**, (1844) 354; *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat* **1854**, 55); F. Döbereiner (*Ann.* 14, (1835) 251; *Berz. J. B.* **16**, (1837) 108, 160; *Zur Chemie des Platins, Stuttgart* 1836); Frémy (*Ann. Chim. Phys.* [3]12, (1844) 511); Fritzsche (*Bull. Acad. Pétersb.* **5**, (1846) 186); Gibbs (*Am.*

J. sci. (*Sill.*) **34**, (1862) 341); Hess (*Dingl.* **133**, (1854) 270); Leidié u. Quennessen (*J. Pharm. Chim.* [8] **14**, (1901) 351; *Min. Ind.* **10**, (1903) 539; *Bull. soc. chim.* [3] **25**, 840; *C.-B.* **1901** II, 1094); Luckow (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 13); Miller (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **55**, (1896) 235, 244); Persoz (*Ann. Chim. Phys.* **55**, (1834) 210; *J. prakt. Chem.* **2**, (1834) 473); H. Sainte-Claire-Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] **56**, (1859) 386); H. Sainte-Claire-Deville u. H. Debray (*Dingl.* **154**, (1859) 130) [trockne Probe]; Tennant (*Phil. Trans.* **1804**, 441); Vauquelin (*Ann. Chim.* **89**, (1814) 150, 225); Wahl (*Z. angew. Chem.* **1890**, 455); Wöhler (*Pogg.* **31**, (1834) 161); T. Wilm (*J. russ. phys. Ges.* **17**, (1885) 451; **18**, (1886) 69; *Ber.* **18**, (1885) 2536); M. Wunder u. V. Thüringer (*Z. anal. Chem.* **52**, 740; *C.-B.* **1913** II, 2058); F. Wyatt (*Eng. Min. J.* **44**, (1887) 273; *Chem. Ztg.* **12**, (1888) *Rep.*, 235).

b) *Legierungen.* — D'Arcet (*Karsten's Arch. Bergbau* [1] **11**, (1827) 56); H. Arnold (*Z. anal. Chem.* **51**, 550; *C.-B.* **1912** II, 754; *Chem. Ztg.* **37**, 1225; *C.B.* **1913** II, 1773); C. A. M. Balling (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **29**, 54; *Chem. Ztg.* **5**, 113; *J. B.* **1881**, 1156); W. Bettel (*Chem. N.* **56**, 133; *J. B.* **1887**, 2434); Bock (*Berg- und hüttenm. Ztg.* **39**, (1880) 411); Borchers (*Elektrometallurgie* **1891**, 141); Chaudet (*Probierkunst* **1838**, 129); F. X. Haindl (*J. prakt. Chem.* **10**, (1837) 167); Hollard u. Bertiaux (*Ann. chim. anal.* **9**, 287; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, 1030; *C.-B.* **1904** II, 852); Kerl (*Muspratt's Chemie, VII*, 272); W. Mietzschke (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **59**, 61; *C.-B.* **1900** I, 572); E. Neveu (*Ann. chim. anal.* **8**, 161; *C.-B.* **1903** II, 149); Nordenskjöld (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **53**, 473; *C.-B.* **1905** II, 1124); Percy (*Metallurgy of Gold and Silver I*, 263); N. W. Perry (*Chem. N.* **39**, (1879) 89; *Eng. Min. J.* **27**, (1879) 29; *Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 83; *Dingl.* **240**, (1881) 270); E. Přiwoznik (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **43**, 272; *C.-B.* **1895** II, 256); L. St. Ramier (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **61**, 141, 155; *Chem. Ztg.* **37**, *Rep.*, 352; *C.-B.* **1913** I, 1542); P. A. E. Richards (*Analyst* **27**, 265; *C.-B.* **1902** II, 1014); A. D. van Riemsdijk (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **4**, 263; *C.-B.* **1885**, 952); Sharwood (*Rev. Mét.* **1**, (1904) 601); E. A. Smith (*Min. Ind.* **15**, (1907) 800); A. Steinmann (*Schweiz. Wchschr. Pharm.* **49**, 441; *C.-B.* **1911** II, 1062); Trenkner (*Metall.* **9**, 103; *C.-B.* **1912** I, 1251); Ulke (*Min. Ind.* **4**, (1895) 359); Wittstein (*Dingl.* **179**, (1866) 299).

c) *Verschiedenes.* — Spektroskopische Untersuchungsmethode von Platinbruchstücken: W. N. Hartley (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 30; *C.-B.* **1902** I, 625). Analyse der Normalen für m und kg: Tornöe (*Trav. mém. bur. intern. poids mesures* **7**, (1890)). Technische Best. von Platinmetallen: J. Nordenskjöld (*Svensk. Kem. Tidskr.* **1905**, 54; *Pharm. Ztg.* **50**, 633; *C.-B.* **1905** II, 790). Untersuchung des Rückstandes von der Freiberger Silbererz-Amalgamation auf einen Gehalt an Au und Platin: C. F. Plattner (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **7**, (1848) 628). Best. von Pt in Gesteinen: E. Gueymard (*Compt. rend.* **53**, (1861) 98; *Chem. N.* **5**, (1862) 7). Methode zur Best. des Oxydationsgrades des Pt in einer Anzahl seiner Verbindungen: M. Blondel (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 140). Best. von C in Platin: W. Hempel (*Z. angew. Chem.* **1904**, 322). Analyse von $PtCl_2$: W. A. Shenstone u. C. R. Beck (*J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 445). Prüfung von $PtCl_4$ auf Reinheit: A. F. Hollemann (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 35; *Analyst* **17**, (1892) 80; *J. Chem. Soc.* **62**, (1892) 1526; *Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 470). Analyse von Platindoppelsalzen: Dennstedt u. Hassler (*Ber.* **41**, 2778; *C.-B.* **1908** II, 1467). Die Bestimmung des N nach Kjeldahl ist in Chloroplatinaten nicht anwendbar. M. Delépine (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 222; *Compt. rend.* **120**, (1895) 152); Van Dam (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **14**, (1895) 217; *Z. anal. Chem.* **35**, (1896) 594). Best. zusammen mit Cl in Platinchloriddoppelsalzen: A. Edinger (*Z. anal. Chem.* **34**, 362; *C.-B.* **1895** II, 505). Analyse von Platinjodiden: R. J. Kane (*Dublin J. Med. Chem. Sci.* **1**, (1832) 304; *Phil. Mag.* [3] **2**, (1833) 197). Analyse von Pt-P-Verbb.: A. Rosenheim u. W. Loewenstamm (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 395, Fußnote). Best. von Platincyanwasserstoffsäure mit titrierter $AgNO_3$-Lsg.: A. Richard u. A. Bertrand (*Bull. soc. chim.* [2] **34**, (1880) 630). Quantitative Best. von Platindoppelcyaniden: A. Schafařik (*Ber. Wien. Akad.* **17**, (1855) 62); K. Preiss (*Ber. Böhm. Ges.* **1870**, II, 79). Analyse organischer Platinsalze: O. Wallach (*Ber.* **14**, 753; *Bull. soc. chim.* [2] **36**, 575; *J. Chem. Soc.* **40**, 715; *Chem. Ztg.* **5**, 289; *C.-B.* **1881**, 389; *J. B.* **1881**, 1194; *Chem. N.* **47**, (1883) 240). Analyse der Au- und Pt-Salze organischer Basen: C. Scheibler (*Ber.* **2**, (1869) 295; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, (1870) 48; *Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 272). — Ferner sei auf die zahlreichen großen Arbeiten über bestimmte Gruppen von Pt-Verbb. hingewiesen, die fast stets hierher gehörige Angaben bringen.

Platin und Wasserstoff.

Eine bei höheren Tempp. stabile Verb. zwischen Pt und H mit sehr kleinem Dissoziationsdruck ist nach Verss. über die Entladung von Elektrizität durch h. Pt in H anzunehmen. [S. a. die Angaben auf S. 103 und 104.] H. A. Wilson (*Proc. Roy. Soc.* [A] **80**, (1908) 382). — Bei der katalytischen Reduktion durch H und Pt nehmen eine chemische Bindung des H an Pt an M. Traube (*Gesammelte Abhandlungen*, herausgegeben von H. und W. Traube, Berlin **1899**, 431), Graham (*Phil. Mag.* [4] **36**, 63; *J. B.* **1868**, 140), Troost u. Hautefeuille (*Ann. Chim. Phys.* [5] 2, 273; *Compt. rend.* **78**, 686; *J. prakt. Chem.* [2] **9**, 199; *J. B.* **1874**, 294), Berthelot (*Ber.* **15**, (1882) 1570). [Näheres unten.] — Teils chemische Bindung, teils Kondensation wird angenommen von Gladstone u. Tribe (*Ber.* **12**, 390; *J. B.* **1879**, 183). Wahrscheinlich tritt zuerst Lsg. ein, dann mit wachsender Menge von H eine chemische Verb. und darauf wieder, wie bei den Legierungen, eine Lsg. oder eine Absorption durch diese Verb. L. Wöhler (*Die pseudokatalyt. Sauerstoffaktiv. des Platins, Habilitationsschrift, Karlsruhe* **1901**, 127). Außer den durch H bei Ggw. von Platinschwamm erfolgenden Reduktionen [Näheres im Original und bei dem katalytischen Verhalten des Pt] spricht für eine chemische Bindung des im Pt absorbierten H auch die Tatsache, daß bei 180° nur die Hälfte davon entweicht, daß die letzten Mengen H aus Platinschwarz erst bei heller Gelbglut (auch dann nur sehr langsam) abgegeben werden, und daß in der Leere nur $^1/_5$ fortgeht, das bei Atmosphärendruck wieder aufgenommen wird. Wöhler (*a. a. O.*, 123). — Käuflicher, vorher auf 300° erhitzter Platinschwamm absorbiert bei gewöhnlicher Temp. das 35.5-fache Vol. H und gibt davon beim Erhitzen auf 200° nur wenig ab, wonach das gebildete Hydrid bei dieser Temp. beständig ist. Wärmeentwicklung beim Fixieren von 1 g durch freien O in der Kälte oxydierbarem H durch Platinschwamm + 9.5 Kal., durch reines, durch Ameisensäure reduziertes Pt + 14.2 Kal., wobei jedoch das gebildete Prod. ein Gemenge zweier verschiedener Hydride zu sein scheint, von denen eines in der Kälte zersetzlich und durch O oxydierbar, das andere beständiger ist. Bildungswärme des durch den k. O zerstörten Hydrids 8.7 Kal. Dieses Hydrid enthält nur den dritten Teil des absorbierten H; die andern zwei Drittel gehören zu dem durch O in der Kälte nicht sofort zers. Hydrid. Auf die Dauer freilich erfolgt auch hier durch Einw. von O Zers., und beim Erhitzen in der Leere auf eine Temp., bei der das Glas zu erweichen beginnt, hinterbleibt Schwamm. Bildungswärme dieses zweiten Hydrids + 17.0 Kal. Die Gesamtmenge des H, bezogen auf das Gew. des Pt, ist 1 : 10 Aeq. und für das beständigere Hydrid 1 : 15 (in Vol. 1 : 40 und 1 : 80): $Pt_{30}H_3$ und $Pt_{30}H_2$. Die Absorption des H durch Platinschwarz ist infolge des in ihm enthaltenen O viel größer als in den vorher erwähnten Fällen, da ein Teil des H zur Reduktion der vorhandenen Suboxyde verbraucht wird. Infolgedessen sind die Zahlen von Favre (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, (1874) 255) [Näheres s. S. 159, 160] fehlerhaft. Immerhin bestätigen auch die mit Schwarz ausgeführten Verss. im allgemeinen die obigen Ergebnisse. [Einzelheiten und Zusammenhang der Polarisation des Pt mit der B. von Hydriden [s. a. E. Rothé (*Ann. Chim. Phys.* [8] **1**, 289; *C.-B.* **1904** I, 981)] im Original.] M. Berthelot (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1377 [I]; *Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, (1883) 519 [II]; *Bull. soc. chim.* [2] **39**, (1883) 109 [III]). Berthelot's Beweise für die Existenz seiner beiden Pt-H-Verbb. sind nicht stichhaltig. Der zu hohe zweite Wert der Absorptionswärme mit 87 Kal. für das g absorbierten H läßt sich gegenüber dem richtigen Wert 68.8 Kal. nur dadurch erklären, daß das von Berthelot benutzte Platinschwarz sauerstoffhaltig war. Zahlenwerte von derselben Größenordnung wie Berthelot's erster Wert, 170 Kal., wurden erhalten bei Verwendung von sauerstoffhaltigem Platinschwarz (203, 195, 183, 173, 163). L. Mond, W. Ramsay u. J. Shields (*Z. physik. Chem.* **25**, (1898) 666; s. a. *Phil. Trans.* [A] **186**, (1895) 657; *Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 61). — Ueberzieht man ein Stück Glas mit einer dünnen Schicht Pt, legt in HCl und berührt die Schicht mit einem Stück Zn, so steigt sie sofort als dunkles, nicht mehr metallglänzendes Häutchen an die Oberfläche der Säure. Dieses ist von kleinerer D. wegen der gebildeten Pt-H-Legierung. F. Winteler (*Z. Elektrochem.* **4**, (1897/98) 341). Nach der Reduktion von $CuSO_4$ mit in W. suspendiertem Platohypophosphit geht von dem erhaltenen Rückstand etwas Pt in HCl in Lsg., gleich als ob sich (ähnlich dem tatsächlich entstandenen Kupferhydrid) auch Platinhydrid gebildet hätte. R. Engel (*Compt. rend.* **91**, (1880) 1069).

Platin und Sauerstoff.

I. Allgemeines. — [S. a. die Angaben bei den katalytischen Wirkungen des Metalls, S. 129, 143, bei den Okklusions- und Absorptionserscheinungen, S. 160, und bei der Oxydtheorie der Platinanode, S. 210.]

Existenz der verschiedenen Oxyde. — Während L. Wöhler (*Die pseudokatalyt. Sauerstoffaktiv. des Pt, Habilitationsschrift, Karlsruhe* **1901**, 97 [I]; *Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 424 [III]) zunächst nur die Existenz von PtO und PtO_2 bestätigen konnte, gelang es ihm später, nach dem Vorgange von Blondel, Pt_2O_3 darzustellen nnd PtO_3 neu zu finden. [Näheres s. bei diesen Oxyden.] Bei der Dissoziation der Platinoxyde [ausführliche Einzelheiten im Original] ergibt die Tension des O nicht einen einzigen Druckpunkt als Gleichgewicht. Es wurden so außerordentliche Reaktionsverzögerungen der Dissoziation infolge Sinterns wahrgenommen, daß das Oxyd selbst 150° bis 200° oberhalb seiner Zers.-Temp. Stunden und Tage hindurch ebenso unzers. erhalten werden konnte, wie unterhalb das Metall sich nicht oxydierte. Durch eintretende Absorption von O läßt sich mit Sicherheit nur schließen, daß bei 530° der Druck der vorliegenden Lsg. von PtO_2 in PtO oder Pt_2O_3 (oder umgekehrt) niedriger als 592 mm, bei 510° niedriger als 203 mm und bei 458° höchstens 162 mm ist. Ferner ist es sicher, daß die Tension von Pt_2O_3 und PtO größer ist als die von PtO_2, daß Pt_2O_3 und PtO demnach beim Zersetzungsdruck von PtO_2 nicht entstehen, vielmehr in PtO_2 und Metall freiwillig zerfallen, wobei (und analog beim umgekehrten Prozeß der Oxydation von Pt in O) sich eine feste Lsg. der verschiedenen Oxyde bildet. Ungewiß bleibt, ob die beiden festen Lsgg. verschiedener Darst. (aus PtO_2 bzw. PtO,xH_2O) und von verschiedenem, unter sich aber annähernd gleichem Gehalt an O (etwa 13 und 10 %) vielleicht die beiden Lsgg. von Pt_2O_3 bzw. PtO in PtO_2, und umgekehrt, sind, und ob durch Königswasser herauslösbares metallisches Pt an den festen Lsgg. während der Zers. beteiligt ist oder nicht. Sehr wahrscheinlich aber findet Lösungsübersättigung statt. L. Wöhler u. W. Frey (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 141). Die höheren Potentiale der Platinanode (0.97 bis 1.95 Volt) beruhen auf der B. von höheren Platinoxyden: PtO_n, wo $n > 2$, (bzw. Hydroxyden), ebenso wie die niedrigeren (0.008 bis 0.93 bis 0.94 Volt) der Ggw. von Pt, PtO, PtO,xH_2O, PtO_2, PtO_2,xH_2O ihre Existenz verdanken. [Näheres im Original.] R. Lorenz (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 661). S. hierzu Wöhler (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 773).

Bildungsweisen. — [Darst. der definierten Verbb. s. bei diesen.] — Mit O behandelter Platinschwamm reagiert mit KJ-Stärke, sonst nicht, sodaß das Pt wohl dabei oxydiert wird. G. Osann (*Pogg.* **67**, (1846) 374). Bringt man Pt irgend welcher Art in der Leere mit O in Berührung, so erhitzt es sich merklich. Die gesamte Wärmemenge ist sehr klein, immerhin aber doch wohl beträchtlich für das Aeq. fixierten O. Platinschwarz enthält stets starke Mengen von O (eine Probe 1.3 %, was der Formel Pt_6O entsprechen würde), wobei es sich um Suboxyde handelt, die freien O entwickeln, die Hälfte vor 150°, den Rest bis 600°. Berthelot (I, 1377; II, 534; III, 111). Die Affinität des Pt zum O ist jedenfalls ziemlich gering. J. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 451). Beim Zerstäuben durch elektrische Entladungen in verd. Luft bedeckt sich Pt mit einer Schicht von Oxyd. A. W. Wright (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **14**, (1877) 171). S. hierzu auch die Angaben von J. H. T. Roberts (*Phil. Mag.* [6] **25**, 270; *C.-B.* **1913** I, 1098) auf S. 82, sowie von R. W. Hall (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, 494; *C.-B.* **1900** II, 717) und von G. A. Hulett u. H. W. Berger (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1513) auf S. 83. — Wird Pt als negativer Pol [also positive Polelektrode] eines Elements in schm. KNO_3 getaucht, so fließt eine blaue Fl. fortwährend vom Pt ab, geht aber, sobald sie das Pt verläßt, in gelbes und grünes Oxyd über, die im KNO_3 suspendiert bleiben. Wenn dieses erkaltet und Feuchtigkeit anzieht, verwandelt sich das grüne in das gelbe Oxyd. In $NaNO_3$ ist die Oxydation schwächer und die Farbe heller und schöner; das blaue Oxyd geht nur in gelbbraunes

über. HITTORF (*Pogg.* 72, 481; *J. B.* 1847/48, 453). — Ueber die B. eines nitrathaltigen Hydroxyds oder basischen Nitrats bei der Elektrolyse von Platinnitrat in salpetersaurer Lsg. s. unter Pt u. N. — Ein dunkelstahlgraues metallglänzendes Oxyd mit 89.37 % Pt auf 10.63 O wird durch Kochen von Knallplatin mit starker HNO_3, Abdampfen und Erhitzen des Rückstandes fast bis zum Rotglühen, Auskochen mit W. und KOH und Trocknen bei 360° erhalten. Es verliert in starker Rotglut den O, zers. sich beim Erhitzen mit Zinkfeile unter Glühen in Pt und ZnO, mit S in PtS_2 und SO_2. L. in h. HCl; unl. in k. HCl, in sd. HNO_3 und wss. Alkalien. EDM. DAVY (*Schw.* 31, (1821) 353). — Ein schwarzes Oxyd mit 95.76 % Pt und 4.24 O [für Pt_2O ber. 3.85!] erhält man nach COOPER durch Fällen von H_2PtCl_6 mit möglichst neutralem $HgNO_3$ und schwaches Erhitzen des gelbbraunen Nd., wobei HgCl entweicht. Der O-Gehalt scheint nach dem Grade der Erhitzung zu wechseln. BERZELIUS; PHILLIPS (*Ann. Phil.* 22, (1823) 198).

Eigenschaften. — Ueber die Doppelbrechung an nach GRÄSER (*Dissert., Leipzig* 1903) dargestellten Spiegeln aus Platinoxyd s. H. RUMPELT (*Ueber Doppelbrechung in Metallschichten, Dissert., Leipzig* 1908; *Ann. Phys.* [4] 28, (1909) 649). — Die Platinoxyde sind [Näheres im Original] vortreffliche Oxydationsmittel, PtO ein besseres als PtO_2. WÖHLER (III, 441). — Die Rk. $PtO_x + H_{2x} = Pt + xH_2O$ ist reversibel. E. BOSE (*Z. physik. Chem.* 34, 70; *C.-B.* 1900 II, 833; *Z. Elektrochem.* 15, 11; *C.-B.* 1909 I, 490). — HBr bringt eine größere Wärmetönung als HCl bei Rk. auf die Oxyde des Pt hervor. [Zahlen im Original.] THOMSEN. Die Beobachtung von DÖBEREINER (*Zur Chemie des Pt in wissenschaftl. u. techn. Beziehung, Stuttgart* 1836, 6), daß Platinoxyde Oxalat oder Formiat nicht in CO_2 zu verwandeln vermögen, ist nicht richtig. PtO entwickelt, gleich nach der Darst. oder nach stundenlangem Kochen mit W., wasserhaltig oder nach mehrtägigem Erhitzen auf 400°, aus $K_2C_2O_4$ beim Erwärmen CO_2, aus $NaCO_2H$ schon in der Kälte. L. WÖHLER (*Ber.* 36, (1903) 3477 [II]).

II. Einzelne Verbindungen. A. *Platinsuboxyd.* Pt_2O (?). — Die von DÖBEREINER angegebene Okklusion von O durch Pt zu 250 Vol. ergibt 3.05 % O, während sich für Pt_2O ber. 3.85. G. NEUMANN (*Ber. Wien. Akad.* [II^b] 101, (1892) 53). — Eine Lsg. von H_2PtCl_4 wird beim Verdunsten in der Wärme teilweise in $PtCl_4$ und in eine niedrigere Oxydationsstufe des Pt, wahrscheinlich Pt_2O, zersetzt. P. KLASON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 6, 19; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 18).

B. *Platooxyd. Platinoxydul.* PtO. a) *Wasserfrei.* — In Form von PtO (oder PtO,xH_2O) an Pt gebunden ist der im Platinmohr vorhandene O jedenfalls zum großen Teil. Der an Pt gebundene Anteil [Näheres über die Analysenmethode im Original] wurde gef. in nach Löw dargestelltem Mohr zu 6.05, 7.36, 7.43 %, in aus K_2PtCl_6 erhaltenem zu 7.1, 7.8 % O (ber. für PtO 7.6). Wahrscheinlich ist das PtO als PtO,xH_2O zugegen, jedenfalls aber auch zum Teil als PtO. WÖHLER (II, 3486). — 1. Die Darst. aus möglichst fein verteiltem Schwamm und O erfolgt am besten bei 510°, aber nicht höher als bei 560°. WÖHLER (III, 448). — 2. Man erhitzt PtO,xH_2O behutsam. BERZELIUS. Dabei gibt es das H_2O nur sehr schwer, völlig erst über 300° ab. C. ENGLER u. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* 29, (1902) 13). Doch tritt auch Zers. ein, sodaß die Verb. in reinem und völlig wasserfreiem Zustand noch nicht erhalten werden konnte. WÖHLER (III, 458). — 3. Man erhitzt $Ca_2Pt_2O_5Cl_2,7H_2O$ [empirische Formel] (HERSCHEL's Nd.) im bedeckten Tiegel zur starken Rotglut und behandelt mit W. und HNO_3. DÖBEREINER (*Pogg.* 28, (1833) 183). — Nach (1) graues Pulver. BERZELIUS. Nach (2), wenn es frei von metallischem Pt ist, tief sammetschwarz. WÖHLER. Nach (3) violettes Pulver. DÖBEREINER. Wird merklich erst von 430° an zersetzt. WÖHLER (II, 3499). Wird in der Glühhitze zu Metall und verpufft lebhaft beim Glühen mit Kohle. BERZELIUS. Wss. Ameisensäure reduziert unter stürmischer Entw. von CO_2 zu Platinmohr. L. in H_2SO_3, aber nicht in andern Sauerstoffsäuren. DÖBEREINER. Ist nur nach längerem Kochen in geringem Maße l. in HCl. WÖHLER (I, 94). Die Löslichkeit in HCl wird durch Zugabe von Spuren von $PtCl_2$ oder einer Lsg. von PtO,xH_2O in HCl als Katalysator gesteigert. WÖHLER (II, 3498). Wl.

auch in Königswasser. Wöhler (I). Nimmt Oxalsäure beim Kochen damit auf. Döbereiner.

b) *Wasserhaltig.* b[1]) *Gewöhnliches.* α) *Mit wechselnden Mengen H_2O.* — Ueber den Gehalt von PtO,xH_2O im Platinmohr s. Wöhler (II, 3486) unter a). — 1. Man zers. $PtCl_2$ durch w. KOH, Berzelius, durch einen geringen Ueberschuß von KOH, wäscht sorgfältig aus und trocknet bei 105° bis 110°. E. von Meyer (*J. prakt. Chem.* [2] **14**, (1876) 129). Es ist auf diese Weise nicht möglich, das sämtliche Cl, Liebig (*Pogg.* **17**, (1829) 108), von Meyer, und bei Anwendung von NaOH das sämtliche Na_2O durch Auswaschen zu entfernen. Vauquelin. Ein Teil des PtO bleibt im KOH mit dunkelgrüner Farbe gel. und läßt sich daraus durch H_2SO_4 ausfällen. Berzelius. — 2. Man versetzt eine verd. Lsg. von K_2PtCl_4 (1 Mol. auf 300 Mol. W.) mit der ber. (2 Mol.) Menge verd. NaOH-Lsg., erhitzt zum Sieden, läßt das schwarze schwere Pulver sich absetzen und wäscht durch Dekantieren und zuletzt auf dem Filter. Die Wärmetönung bei der B. von PtO,xH_2O beträgt annähernd 15000 Kal. J. Thomsen (*J prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 298, 451). Läßt sich so nicht chlorfrei erhalten. L. Mond, W. Ramsay u. J. Shields (*Z. physik. Chem.* **25**, (1898) 684). Fällung und Auswaschen mit W. müssen im CO_2-Strom in möglichst kurzer Zeit ausgeführt werden, weil der schwarze Nd. (besonders in frisch gefälltem Zustand) eine Neigung zur Oxydation zeigt. [Apparatur bei Wöhler (II, 3484).] Man dekantiert zweckmäßig vor dem völligen Absetzen, um ein oxydfreies Prod. zu erhalten, und trocknet in einem zuvor mit CO_2 gefüllten und evakuierten Exsikkator. Ist so völlig frei von Chlorid und Na_2O zu erhalten. Wöhler (III, 456). — 3. Man tropft zur Lsg. von K_2PtCl_4 eine von Na_2CO_3 unter fortgesetztem Kochen in CO_2, bis die Fällung des schwarzen Hydroxyds eintritt, kocht, um ein „Altern" des Oxyds zu bewirken, weiter und kann dann zur völligen Beseitigung des Cl wieder Na_2CO_3 unter Kochen zulaufen lassen, ohne daß eine Verminderung der Fällung durch Wiederlösen des PtO,xH_2O in überschüssigem Alkali erfolgt. Als Ausgangsmaterial kann man das Reduktionsgemisch von H_2PtCl_6 mit SO_2 anwenden. L. Wöhler u. F. Martin (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 792).

Nach (1) schwarzes voluminöses Pulver. Berzelius. Nach (2) tief sammetschwarz, wenn kein Metall beigemengt ist. Wöhler (III, 458). — Entspricht nach genügend langem Trocknen bei 100° der Formel PtO,H_2O; bei gewöhnlicher Temp. $PtO,2H_2O$. [S. unten die Analysen.] Wöhler (I, 94). — Scheint den größten Teil seines H_2O bei etwa 200° bis 250° zu verlieren. Mond, Ramsay u. Shields. Gibt das H_2O nur sehr schwer, völlig erst über 300°, Engler u. Wöhler, bei höherer Temp. ab, anscheinend um so schwerer, je weniger das Plato- zu Platinioxyd geworden ist. Nach 2 tägigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurden noch 13.4% H_2O neben 8.5 O, nach 14 tägigem auf 250° bis 300° noch 8.4% H_2O und 8.5 O gef. Weitere Gew.-Abnahme trat beim Erhitzen auf 350° und 14 tägigem weiteren Erhitzen auf 400° ein (wobei jedoch der Oxyd-O bereits völlig abgegeben war und das Prod. 7.4% O (ber. 7.6 für PtO) enthielt). Dennoch blieb ein Gehalt von 6.3% H_2O (ber. für $Pt(OH)_2$ 7.9) zurück. Wöhler (III, 458). Gibt O zwischen 237° und 360° ab. Das nach Abgabe des H_2O entstandene PtO gibt den O in der Leere sehr langsam bei 380° ab. Bei 440° kann ein großer Teil allmählich abgepumpt werden. Zur völligen Zers. ist Erhitzen auf Rotglut nötig. Mond, Ramsay u. Shields. Beginnt in der Leere oder in CO_2 erst bei 400° deutlich zu zerfallen, ohne jedoch unter 365° eine merkliche Zers. zu zeigen. Wöhler (II, 3496). Zerfällt in CO_2 erst oberhalb 400°, in O erst oberhalb 500°. Die Dissoziationsgeschwindigkeit sinkt mit fallendem Gehalt an H_2O. [Ausführliche Angaben mit Zahlen im Original.] Wöhler (III, 463). — H reduziert mit großer Energie unter Erglühen, Von Meyer, wie CO unter Erglühen zu inaktivem Platin. Engler u. Wöhler. Reagiert nach dem Trocknen bei gewöhn-

licher Temp., ebenso wie das bei 100° getrocknete Prod., äußerst lebhaft mit H: 0.2 g absorbierten unter Glühen und Sintern des Pt sofort 31 ccm, in der folgenden Stunde nur noch 2.7 ccm, nach weiteren 12 Stunden nichts mehr. WÖHLER (III, 442). Wirkt bei gewöhnlicher Temp. unverhältnismäßig viel stärker als PtO_2 auf ein Gemenge von H und CO oxydierend ein. [Einzelheiten und ausführliche Zahlenangaben im Original.] VON MEYER. Die Reduktion durch SO_2 beginnt schon bei 130°, verläuft lebhaft bei 200° und überaus schnell bei 400°. [Ueber den Charakter des PtO als Pseudokatalysator s. bei Katalyse, S. 129.] L. WÖHLER, A. FOSS u. W. PLÜDDEMANN (*Ber.* 39, (1906) 3539). [Einw. von wss. H_2SO_3 s. unten.] — Enthält nach dem Trocknen bei 100° stets mehr als die theoretische Menge O, um so mehr, je länger getrocknet wurde. Beim Erhitzen auf höhere Tempp. in trockner Luft werden noch weitere Mengen O absorbiert, ehe der O [s. oben] wieder abgegeben wird. MOND, RAMSAY u. SHIELDS. Das frisch gefällte und feuchte nimmt bei gewöhnlicher Temp. O (gegen 2% zu seinen eigenen 7.6%) auf, WÖHLER (III, 462); das trockne wird von O unter 100 Atm. Druck in einigen Stunden nicht besonders merklich, nur wenig bei kurzem Erhitzen auf 100° oxydiert. [Zahlen im Original.] WÖHLER (I, 94). Trotz 2-tägigen Durchleitens von O durch eine sd. wss. Suspension von PtO gelingt es nicht, den O-Gehalt bis zum Pt_2O_3 (10.97%) zu steigern: Man gelangt nur von 7.6% bis 8.9%. Selbst im Autoklaven bei 40 Atm. O-Druck unter W. von 125° werden in 10 Stunden nur bis 10.1% O aufgenommen. Dabei ist die Farbe des Platooxyds jedoch braun geworden. L. WÖHLER u. F. MARTIN (*Ber.* 42, (1909) 3963); MARTIN (*Vier Oxydationsstufen des Platins, Dissert., Karlsruhe* 1909). — Ozon oxydiert beim Darüberleiten. [Zahlen im Original.] WÖHLER (I, 94; III, 462). — Bringt Knallgas äußerst heftig zur Explosion. WÖHLER (I, 94; III, 462). — Zers. H_2O_2 lebhaft, jedoch weniger heftig als Schwamm, WÖHLER (I, 94), viel heftiger als $PtO_2.xH_2O$, und reduziert es viel leichter als dieses. [Zahlen im Original.] WÖHLER (III, 462). H_2O_2 reduziert beim Kochen völlig, in der Kälte nicht merklich. ENGLER u. WÖHLER. Oxydiert NH_3 nicht. WÖHLER (I, 94). Oxydiert HJ. WÖHLER (III, 462). Verwandelt As_2O_3 in As_2O_5. WÖHLER (I, 94; III, 462); ENGLER u. WÖHLER. Reduziert $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. beim Kochen zu MnO_2, indem es sich selbst zu PtO_2 oxydiert. [Zahlen im Original.] WÖHLER (III, 462). Die letztere Wrkg. (und ebenso die auf Indigoschwefelsäure) ist viel langsamer als bei Platinmohr. ENGLER u. WÖHLER. Wird beim Kochen mit A., Ae., Oxalsäure und Stärke reduziert. WÖHLER (I, 94); ENGLER u. WÖHLER. Oxydiert beim Kochen A. und organische Säuren, wie Oxalsäure und selbst Essigsäure, unter Entw. von CO_2 (wonach das PtO ganz körnig metallisch aussieht und ohne Rk. gegen HCl ist); oxydiert bei lebhaftem Kochen, ebenfalls unter Entw. von CO_2 auch Traubenzucker. WÖHLER (III, 462). Ameisensäure reduziert unter Entw. von CO_2 zu Metall, das so fein ist, daß es von Königswasser zu $PtCl_2$ und erst später zu $PtCl_4$ gel. wird. THOMSEN. Oxydiert Guajaktinktur und Diphenylamin. WÖHLER (I, 94; III, 462); ENGLER u. WÖHLER. — Sd. KOH zers. zu sich lösendem Kaliumplatinioxyd und ausfallendem Metall. BERZELIUS. Ist selbst in feuchtem Zustand in NaOH kaum l., obwohl es durch überschüssiges NaOH nicht gefällt wird. WÖHLER (III, 459). In HNO_3 [auch in konz., WÖHLER (I, 94)] unlöslich. ENGLER u. WÖHLER. Das frisch gefällte feuchte ist so gut wie unl. in verd. HNO_3 und H_2SO_4 (und verd. und konz. Essigsäure), l. in konz. HNO_3 und H_2SO_4, ll. in H_2SO_3 und in k. HCl. Nach dem Trocknen im Exsikkator auch unl. in konz. HNO_3 und H_2SO_4, nach dem Trocknen bei 110° sogar in rauchender H_2SO_4 bei 200°, obwohl es aus der Lsg. in überschüssigem NaOH mit verd. H_2SO_4 nicht ausfällt, also darin l. ist. WÖHLER (III, 459). Ll. in H_2SO_3, ENGLER u. WÖHLER, zu einer rotbraunen Fl., wobei ein kleiner Teil zu metallischem Pt reduziert wird. WÖHLER (I, 94). Nur spuren-

weise l. in H_2SO_4, ENGLER u. WÖHLER; nach dem Trocknen; feucht wl. in H_2SO_4. WÖHLER (III, 459). Ll. in HCl. ENGLER u. WÖHLER. Das lufttrockne ist selbst in 2 n. k. HCl nicht mehr ll. Erwärmen auf dem Wasserbade verringert diese Löslichkeit in HCl noch mehr, und nach dem Erhitzen auf 300° bis 400° kann PtO ohne sichtliche Veränderung eine Stunde mit konz. HCl und Königswasser gekocht werden. Erst nach längerer Zeit erfolgt Lsg. [Weitere Angaben im Original.] WÖHLER (III, 459). Sd. HCl zers. in H_2PtCl_6 und Metall. BERZELIUS. Beim schwachen Erwärmen ll. in verd. HCl und HBr. THOMSEN. L. in Halogenwasserstoffsäuren. Dabei werden diese beim Kochen (HJ schon in der Kälte) oxydiert, sodaß sich gelbes $PtCl_4$ und $PtBr_4$ aus dem braunen $PtCl_2$ und $PtBr_2$ bilden, während das reduzierte Pt ungel. bleibt. WÖHLER (I, 94). Bei der Einw. von HCl auf PtO,xH_2O laufen zwei Rkk. nebeneinander her: 1) $Pt(OH)_2 + 4HCl = H_2PtCl_4 + 2H_2O$ und 2, a) $2Pt(OH)_2 = Pt(OH)_4 + Pt$; 2, b) $Pt(OH)_4 + 6HCl = H_2PtCl_6 + 4H_2O$. Von diesen beiden Rkk. verläuft (1) schneller als (2), und wird (2, a) nur ermöglicht durch die lebhaft erfolgende Rk. (2, b), denn an sich ist PtO,xH_2O ein durchaus beständiger Körper, der auch beim Erhitzen mit W. im Einschlußrohr auf 160° nicht zerfällt. WÖHLER u. MARTIN (*a. a. O.*, 791). L. in Lsg. von KCN. WÖHLER (II, 3502).

Das nach THOMSEN erhaltene Prod. enthält nach dem Trocknen bei 100° mehr als die ber. Menge O.

Nr.	1, a	1, b	1, c	2, a	2, b	2, c	2, d	2, e	2, f
% O	9.37	10.74	10.5			8.85	9.96	11.34	11.63
% H_2O	13.13	11.46	10.8	5.36	3.38	3.27	2.09	1.8	1.7

Nr.	3, a	3, b	3, c	4, a	4, b	4, c	4, d	5	6
% O	8.43	8.41	8.58	8.75	8.78	9.41	8.07	8.4	7.6
% H_2O	6.4	3.94	4.08	7.38	7.36	10.22	4.9	10.65	7.58

Getrocknet war (1, a) über $CaCl_2$, (1, b) und (1, c) auf dem Wasserbad, (2, a) bei 180°, (2, b) 5 Tage bei 250°, (2, c) 8 Tage bei 250°, (2, d) 8 Tage bei 280°, (2, e) und (2, f) bei 380°, (3, a) bei 105°, (3, b) und (3, c) bei 165°, (4, a), (4, b) und (6) bei 100° im Oelbade, (4, c) und (5) auf dem Wasserbad, (4, d) bei 180°. Bei längerem Erhitzen auf höhere Temp. steigt der O-Gehalt andauernd ((2, e) und (2, f)). Die O-Aufnahme ist von 280° an größer als die H_2O-Abgabe. H_2O wird nur sehr schwer abgegeben, sodaß bei 380° noch 1¾% vorhanden waren, nach 4-stündigem Erhitzen auf 180° noch 5%. Probe (1) und (2) enthielten Cl, das bei den Präparaten (3) bis (6) durch Auskochen mit Na_2CO_3 fast ganz beseitigt war. Der gef. O ist um 2 bis 4% höher als ber. (7.6%); auch bei (3) bis (4), wo die Oxydation des PtO durch den O der Luft vermieden wurde, noch um 0.8 bis 1.1%. Nach Analyse (6) ist die Formel des Prod. nach genügend langem Trocknen bei 100° $Pt(OH)_2$ (ber. 7.6% O, 7.87 H_2O). Bei gewöhnlicher Temp. scheint das Hydrat des PtO 2 Mol. H_2O zu enthalten (ber. 14.6% H_2O). WÖHLER (I, 90).

β) Mit 1 Mol. H_2O. $Pt(OH)_2$. — [S. a. die Angaben bei *α*).] — Ist als *platinige Säure* zu bezeichnen, die Salze der Säure als Platinite. L. WÖHLER u. F. MARTIN (*Ber.* 42, (1909) 3331). — Man fällt K_2PtCl_4 [s. die Darst. bei diesem] mit der genau ber. Menge NaOH unter Luftausschluß durch Kochen unter reinem CO_2 [Apparatur bei WÖHLER (II, 3484)], wäscht durch mehrtägiges Kochen mit W. aus und erhitzt in trocknem CO_2 etwa 48 Stunden auf 120° bis 150°. WÖHLER u. FREY (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 133).

γ) Mit 2 Mol. H_2O. — Diese Zus. hat das bei gewöhnlicher Temp. getrocknete, nach (2) unter *α*) erhaltene Prod. [Weitere analytische Daten im Original.] WÖHLER (III, 457).

β)	Berechnet	WÖHLER u. FREY Gefunden
O	7.6	7.67
H_2O	7.9	8.38

γ)	Berechnet	WÖHLER Gefunden	
O	7.6	7.56	7.64
H_2O	14.6	14.4	14.3

b²) *Kolloides.* — 1. Man löst 1 T. protalbinsaures Na in 100 T. W., gibt eine Lsg. von 1.2 T. Natriumkarbonat in 20 T. W. hinzu, versetzt die erhaltene Fl. mit einem Gemisch von 1.4 T. $PtCl_2$ (= 1 T. Pt) in 30 T. W. und von 2.2 T. krist. $NaC_2H_3O_2$ in 20 T. W., erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbad auf 70° bis 80°, wodurch die Umwandlung in das kolloide $Pt(OH)_2$ erfolgt, dialysiert und bringt vorsichtig, zuletzt in der Leere, zur Trockne. — Dunkelrotbraune spröde glänzende Lamellen, in dicker Schicht im reflektierten Licht fast schwarz. Vollständig l. in W. zu einer im durchfallenden Licht rostfarbigen kolloiden Fl. — Enthält 50% Pt als kolloides $Pt(OH)_2$. KALLE u. Co. AKT.-GES. (*D. R.-P.* 248525 (1911)). — 2. Man versetzt eine Lsg. von 1 g K_2PtCl_4 und 1 g Gummi arabicum mit 48.2 ccm n/10.NaOH und kocht unter Rühren, bis die Lsg. dunkelbraun ist. Oder man kocht die k. hergestellte Lsg. von 1 g K_2PtCl_4, 1 g Gummi arabicum und 1 g Natriumkarbonat in etwa 100 ccm W. unter beständigem Umrühren etwa 5 Minuten. — Dunkelbraune Lsg. Gibt nach Dialyse durch vorsichtiges Einengen in der Leere und Trocknen im Exsikkator ein schwarzes in W. unl., durch Spuren von Alkali aber leicht peptisierbares Prod. Die Lsg. ist sehr beständig gegen Elektrolyte. H reduziert zu einer Lsg. von kolloidem Platin. A. SKITA u. W. A. MEYER (*Ber.* **45**, (1912) 3585).

C. *Platoplatinioxyde. Platinoxyduloxyde.* a) Pt_3O_4. α) *Wasserfrei* [?]. — Die Verb. existiert nicht. Das von JÖRGENSEN beschriebene Prod. ist ein zufälliges Gemenge von PtO und PtO_2. L. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 450 [III]). — Man erhitzt entwässertes Na_2PtCl_6 in Anteilen von 1 bis 2 g mit 4 T. trocknem Na_2CO_3 im Platintiegel über dem Bunsenbrenner nur so weit, daß die M. eben zu schm. beginnt, kocht mit W. aus, wäscht mit verd. HNO_3, erhitzt das rückständige schwarze, stets etwas metallisches Pt enthaltende Pulver wiederholt unter Zusatz von Königswasser, so lange es sich noch gelb färbt, wäscht durch Dekantieren mit W. aus einer Porzellanschale, gießt zuletzt scharf ab und trocknet bei 100° und dann bei 110°. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 344). So erhält man nach Ausziehen mit W. und HCl (Lösen des PtO) etwa 1/3 des angewandten Pt als schwarzes Pulver, von dem wieder ein großer Teil (metallisches Pt) in Königswasser l. ist. Vollständiges Ausziehen des Pt und PtO ist, weil sie vom PtO_2 eingeschlossen sind, unmöglich. WÖHLER (*Die pseudokatal. Sauerstoffaktiv. des Pt, Habilitationsschrift, Karlsruhe* **1901**, 88 [I]). Auch wenn sich der Auszug mit Königswasser nicht mehr gelb färbt, läßt sich trotz weiterer 25 Auskochungen mit Königswasser stets noch Pt im Filtrat nachweisen. Ferner enthält das so vorbehandelte Präparat noch 4% bis 5% Na_2O, das auch durch Erwärmen mit konz. H_2SO_4 nur um weniger als 1/2% zu verringern ist. WÖHLER (I; III). Beim einige Tage langen Stehen des Präparats an der Luft oxydiert sich das darin noch vorhandene Pt und wird darauf wieder in HCl wl. Der Rückstand erweist sich als PtO. [S. die Analysen bei diesem.] WÖHLER (I). — Als Pulver rein schwarz, in Stücken etwas blauschwarz. Verliert beim Glühen über dem Bunsenbrenner zunächst langsam O, erst beim Schmp. des Ag einigermaßen schnell. JÖRGENSEN. Die Zers.-Temp. eines bei höherer Temp. geschmolzenen Prod. in CO_2 bei zunächst 340°, dann erst wieder bei 460° (bei 340° in O völlig beständig) ist die eines wasserarmen alkalihaltigen PtO [Näheres im Original], dessen tatsächliche Ggw. analytisch nachweisbar ist. WÖHLER (III). H reduziert schon in der Kälte unter lebhafter Feuererscheinung und B. von H_2O; ebenso Leuchtgas. HCl, HNO_3 und Königswasser greifen auch bei sehr langem Kochen nicht an. Ameisensäure reduziert bei schwacher Erwärmung zu Platinschwarz unter Entw. von CO_2. JÖRGENSEN.

			JÖRGENSEN	
3 Pt	594	90.27	90.37	90.26
4 O	64	9.73		
Pt_3O_4	658	100.00		

	Berechnet		Wöhler (I, II)									
	(PtO_2)	(PtO)			(α)	Gefunden				(β)		
O	14.1	7.6	12.13*)	13.75	13.45	13.52	5.2	14.03	8.55	8.37	7.13	
H_2O			3.5	2.2	3.3			5.0			2.0	1.04
Na_2O									4.6	4.2		4.0

(α) für Präparate, die bei recht niedrig gehaltener, (β) absichtlich höherer Temp. der Schmelze erhalten wurden; *) in CO_2 geglüht, wobei O nur sehr schwer und unvollkommen fortgeht. Wöhler.

β) *Mit 9 Mol. H_2O* [?]. — Konnte auch unter den verschiedensten Bedingungen nicht rein dargestellt werden. Die Ndd. sind stets durch basisches Nitrat verunreinigt, mehr oder weniger braun statt gelb, und röten feuchtes Lackmuspapier. Wöhler (III, 432). — Man gibt W. zum Filtrat von $PtO_2,3H_2O$ (erhalten durch Zugabe von W. zur Lsg. von Platinihydroxyd in konz. HNO_3). E. Prost (*Bull. Acad. Belg.* [3] **11**, (1886) 414; *Bull. soc. chim.* [2] **46**, (1886) 157).

b) Pt_2O_3. *Platyoxyd.* [Auch die anderen Verbb. des dreiwertigen Pt sollen analog bezeichnet werden. Peters.] *Platinsesquioxyd.* α) *Wasserfrei* [?]. — Ist rein nicht existenzfähig. L. Wöhler u. F. Martin (*Ber.* **42**, (1909) 3964). S. a. Martin (*Vier Oxydationsstufen des Pt, Dissert., Karlsruhe* **1909**). — Wurde von Berzelius (*Berz. J. B.* **9**, (1830) 110) durch Erhitzen von Platinpulver mit KNO_3 und KOH vergeblich darzustellen versucht. — Durch Erhitzen von β^2) auf etwa 450°. — Dunkelbraunes amorphes Pulver. Unl. in HNO_3, H_2SO_4 und HCl; wl. in konz. h. HCl bei Ggw. von Luft zu $PtCl_4$. W. L. Dudley (*Am. Chem. J.* **28**, (1902) 66). — [S. jedoch die Angaben von Wöhler unter β^2).]

β) *Wasserhaltig.* β^1) *Mit wechselnden Mengen H_2O.* — 1. Läßt sich aus PtO durch Einw. von O nicht darstellen. [Näheres s. bei PtO, xH_2O (S. 251).] Wöhler u. Martin (*a. a. O.*, 3962); Martin. — 2. Man fällt die Lsg. von $Pt_2O_3,3SO_3,H_2SO_4,11.5H_2O$ mit 2 n. NaOH, kocht mit Na_2CO_3-Lsg., dann mit verd. H_2SO_4 und schließlich mit W. aus und trocknet in der Leere. L. Wöhler u. W. Frey (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 133). — 3. Man trägt schwarzgrünes $PtCl_3$ in sd. Lsg. von Na_2CO_3 ein, kocht den aus der zuerst dunkelbraunen Lsg. sehr schnell ausfallenden Nd. mehrmals mit Na_2CO_3 und kurz mit H_2SO_4 enthaltendem W., wäscht mit reinem W. und analysiert feucht. Wöhler u. Martin; Martin. — 4. Man trägt $PtCl_3$ in starke KOH (1 : 1) ein, kocht, läßt abkühlen, gießt die braungelbe Lsg. in k. verd. Essigsäure, dekantiert mehrfach und kocht mit W. aus. Wöhler u. Martin; Martin. — Braun, nach dem Fällen bei Zimmer-Temp. hellbraun (zweifellos infolge größeren Gehaltes an H_2O). Wöhler u. Martin (*a. a. O.*, 3964); Martin. Oxydiert sich beim Erhitzen in O. Eine Probe enthielt nach sechsstündigem Erhitzen auf 260° 12.3 % O (ber. für PtO_2 14.1), bestand also fast schon aus 50 % PtO_2 und enthielt noch 4.5 % Wasser. Die Verb. steht demnach inbetreff der Oxydierbarkeit zwischen PtO, xH_2O und PtO_2, xH_2O (von denen sich das erste freiwillig weiter oxydiert, das zweite beständig gegen O ist), aber anscheinend dem letzteren näher. [Näheres im Original.] Wöhler u. Frey. Geht durch Kochen mit Na_2CO_3 in das dunklere Platyoxydhydrat mit geringerem H_2O-Gehalt über, trocknet auf dem Wasserbad zu einem tiefdunkelbraunen sandigen Pulver ein und wird bei höherem Erhitzen unter weiterem Wasserverlust schließlich schwarz. Ist in wss. Suspension beständig gegen O, selbst beim Kochen (nach 10 Stunden gef. 10.87 % O (ber. für Pt_2O_3 10.91)). [Ueber die Dissoziation vgl. die Originale.] L. nur (selbst frisch gefällt) in stark konz. Alkalilauge. Von 2 n. H_2SO_4 nicht angegriffen; l. in konz. Auch 2 n. HNO_3 löst erst beim Kochen teilweise, wobei die Farbe des Ungelösten heller wird und sein O-Gehalt (von 10.9 auf 11.8 %) steigt. Sll. in HCl, wobei der zu erwartende $PtCl_3$-Komplex in äq. Mengen von H_2PtCl_6 und H_2PtCl_4 zerfällt. Wöhler u. Martin; Martin.

	Berechnet*)	Wöhler u. Frey. nach (2)	Wöhler u. Martin. Gefunden (3)		(4)	
O	10.97	10.5	10.92	10.85	11.45	11.62

*) Ber. für die wasserfreie Verb.; das nach (2) erhaltene Prod. ist frei von Alkalien und H_2SO_4 und enthält etwa 20% H_2O. Wöhler u. Frey.

β²) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Die von M. Blondel (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 124) für diese Verb. und β³) erhaltenen Ergebnisse sind richtig. Wöhler u. Frey. [S. a. die Angaben bei β¹).] Das von Dudley (*a. a. O.*, 64) erhaltene Prod. ist nicht β²), sondern ein Hydrat von PtO_2. Wöhler (III, 453). — 1. Man schm. Platinschwamm mit Na_2O_2 im Platintiegel, bis die M. ruhig geworden ist, behandelt mit W., wäscht den fein verteilten Rückstand mehrere Male durch Dekantieren und neutralisiert das übrig bleibende NaOH sorgfältig mit Essigsäure. Das zuerst gelbliche oder schmutzig grüne Prod. wird, sobald es neutral ist, gelb oder sehr hell bräunlichgelb. Derselbe Farbenwechsel erfolgt, wenn man NaOH mit CO_2 neutralisiert oder es einfach mit dest. W. völlig fortwäscht. Nun wäscht man durch Dekantieren völlig rein, trocknet über $CaCl_2$, wäscht auf dem Filter einige Male mit verd. H_2SO_4 und mit dest. W. und trocknet nochmals über $CaCl_2$. Die Rkk. der B. der Verb. sind: $2Pt + 3Na_2O_2 = Pt_2O_3,2Na_2O + Na_2O$; $Pt_2O_3,2Na_2O + 4CH_3COOH = Pt_2O_3,2H_2O + 4NaC_2H_3O_2$, oder $Pt_2O_3,2Na_2O + 4H_2O = Pt_2O_3,2H_2O + 4NaOH$. Dudley. Das so erhaltene Prod. enthält noch fast 2% Na_2O. Es unterscheidet sich von $H_2Pt(OH)_6$ nur durch die dunklere Farbe und eine schwerere Löslichkeit in HCl, HNO_3 und H_2SO_4, Eigenschaften, die es mit dem über 100° getrockneten Platinihydroxyd gemeinsam hat. Nach den Analysen [s. unten] entspricht die Zus. einem etwas über 100° getrockneten, durch etwas Natriumplatinat verunreinigten Platinihydroxyd. Wöhler (III). — 2. Man trocknet $Pt_2O_3,3H_2O$ bei 100° bis 105°. Blondel. — Verliert bei 100° kein W., gibt aber bei 385° 5.22% ab und wird bei etwa 450° in Pt_2O_3 verwandelt. Beim Erhitzen auf Rotglut entsteht Pt. Gelindes Erwärmen in H oder Kohlengas reduziert unter Erglühen zu Metall. Schmelzen mit NaOH läßt augenscheinlich unverändert. Unl. in Alkali-Lsgg. Kochen mit NaOH und A. reduziert zu Platinschwarz, Säure nicht. Unl. in HNO_3 und H_2SO_4, auch in k. verd. HCl; h. konz. HCl löst bei Ggw. von Luft langsam zu $PtCl_4$. Ll. in Königswasser. Dudley.

		Dudley. nach (1)		Blondel. (2)
Pt	82.23	82.21	81.99	81.57
O	10.15	10.20	10.36	9.55
H_2O	7.62	7.59	7.65	außerdem 1.27 Alkali
$Pt_2O_3,2H_2O$	100.00	100.00	100.00	

	Berechnet für PtO_2	Pt_2O_3	Wöhler. Gefunden					
O	14.1	10.97	14.3	14.1	13.77	13.7	13.9	
H_2O								9.6
Na_2O							1.95	1.8

β³) *Mit 3 Mol. H_2O (?)* — Die Verb. ist ein polymerisiertes Prod., das stets eine kleine Menge durch Waschen mit verd. Säure nicht entfernbares Alkali (1 bis 1.5%) enthält und ist als Alkali-Verb., allerdings in sehr polymerisiertem Zustande, anzusehen. — Man behandelt eine sd. Lsg. von Platyschwefelsäure mit einem geringen Ueberschuß von NaOH und trocknet in der Leere. — Braun. Verliert bei 100° bis 105° 1 Mol. H_2O. [S. Verb. β²).] Langsam l. in verd. H_2SO_4 unter B. eines unkristallisierbaren Sulfats, das in Ggw. von konz. H_2SO_4 krist. Platyschwefelsäure zurückbildet. [Vgl. die Darst.] Sofort l. in HCl. In der Lsg. befinden sich $PtCl_2$ und $PtCl_4$ in den zu erwartenden Verhältnissen. — Gef. 78.94% Pt (ber. 79.23); ferner 0.85% Alkali. Blondel.

β^4) *Mit 5 Mol. H_2O.* *Bzw.* $Pt(OH)_3,H_2O$. — Durch lange Behandlung von $Pt(OH)(SO_4H)(SO_4K)$ mit k. W. — Ockerfarbiges unl. Prod., das nur ganz wenig K und SO_4 enthält und nach dem Trocknen bei 130° etwa die obige Zus. hat. — Gef. 75.12% Pt (ber. 73.86), außerdem 0.77 S, 0.32 K. M. DELÉPINE (*Bull. soc. chim.* [4] 7, (1910) 103).

D. *Platinioxyd. Platinoxyd.* PtO_2. a) *Wasserfrei.* — 1. Durch gelindes Erhitzen von $PtO_2,2H_2O$, BERZELIUS, von PtO_2,H_2O [s. dieses] während längerer Zeit auf 175°, E. VON MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] 14, (1876) 130), von nach FREMY dargestelltem $PtO_2,4H_2O$ auf 150°. O. BRUNCK (*Z. anorg. Chem.* 10, (1895) 247). Eine völlige Entwässerung ohne Zers. ist nicht möglich. Erhitzt man nach Anregung von BERZELIUS (*Schw.* 7, (1813) 58) käufliches Nitrat 35 Tage hindurch auf 250° bis 280° (die letzten 10 Tage bei völlig konstantem Gew.), so weist das erhaltene Oxyd doch noch H_2O auf. (Gef. 13.82% O (ber. 14.1), 6.2 H_2O und 7.5 Na_2O). L. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* 40, (1904) 449 [III]). — Schwarzes Pulver. Verliert beim Erhitzen den Sauerstoff. BERZELIUS. H reduziert mit großer Energie unter Erglühen. Oxydiert ein Gemenge von CO und H bei gewöhnlicher Temp. unverhältnismäßig viel schwächer als PtO. [Einzelheiten und ausführliche Zahlenangaben im Original; s. a. S. 139.] VON MEYER (*a. a. O.*, 129). $Na_2S_2O_3$ färbt das trockne im Probiergläschen schwarz. Die Mischung wird in der Boraxperle in der Oxydations- und Reduktionsflamme, ohne sich zu lösen, reduziert. J. LANDAUER (*Ber.* 5, 406; *C.-B.* 1872, 438). Unl. in HNO_3, H_2SO_4, HCl (verd. und konz.) und Königswasser. $SnCl_2$ in HCl und H_2SO_3 reduzieren beim Erwärmen im Wasserbade zu PtO und lösen dann langsam. Oxydiert HJ. Wird weder von As_2O_3 (in der Hitze spurenweise) noch von Ae. reduziert. L. WÖHLER (*Die pseudokatalyt. Sauerstoffaktiv. des Pt, Habilitationsschrift, Karlsruhe* 1901, 87 [I]).

			BERZELIUS.	CHENEVIX.	RICHTER.	VON MEYER.	BRUNCK.
Pt	198	86.09	85.93	87	89.3	83.35	85.5
O	32	13.91					
PtO_2	230	100.00					

b) *Wasserhaltig.* α) *Mit wechselnden Mengen H_2O.* — Die Darst. eines reinen Hydroxyds gelang nicht. Nach sämtlichen angewandten Methoden wurden nur Doppel-Verbb. erhalten. L. SCHAFFNER (*Ann.* 51, (1844) 182). — 1. Durch Oxydation von Pt mit $KMnO_4$ und NaOH oder konz. HNO_3. [S. a. S. 175.] C. MARIE (*Compt. rend.* 146, (1908) 477). — 2. Man erhitzt trocknes Platininitrat in Bleibad auf 380° bis zu konstantem Gew., kocht mit konz. HNO_3 zur Entfernung der kleinen Chloridmengen der Handelsware verschiedentlich aus und trocknet wiederum bei 380° bis zur Gew.-Konstanz. WÖHLER (I, 86). — 3. Man fällt konz. $PtCl_4$-Lsg. mit Magnesium. FISCHER (*Verhältn. d. chem. Verwandschaft zur galvan. Elektricität*, 1830). — 4. Man fällt aus reiner konz. Lsg. von $PtCl_4$ (dargestellt durch Lösen von stark geglühtem fein verteilten Pt in verd. Königswasser), die durch häufiges abwechselndes Eindampfen mit Chlorwasser und konz. HCl auf dem Wasserbade von $PtCl_2$ und Nitroso-Pt-Verbb. völlig befreit ist, mit konz. Lsg. von Na_2CO_3 durch kräftiges Kochen braunes PtO_2,xH_2O, dekantiert, filtriert, fällt im Filtrat mit verd. Essigsäure einen zweiten kleineren Anteil von gelbem PtO_2,xH_2O, vereinigt beide Fällungen und reinigt, besonders von Alkali und Chloriden, auf folgende Weise: Man macht durch mehrstündiges Erhitzen im Trockenschrank auf etwa 200° säureunlöslich, kocht viele Tage lang zunächst mit immer neuen Mengen von konz. und verd. Lsg. von Na_2CO_3 und dann noch mit verd. NaOH (in dieser lösen sich dabei beträchtliche Mengen des PtO_2,xH_2O), bis der Rückstand mit schm. Na_2CO_3 keine Rk. auf Cl mehr erkennen läßt, kocht darauf sehr lange mit immer neuen Mengen von verd. H_2SO_4 und reinem W. aus, dekantiert, filtriert an der Pumpe,

wäscht, bis das Waschwasser frei von H_2SO_4 ist, und trocknet bei 360° bis 400° in O 3½ Stunde. L. Wöhler u. W. Frey (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 132). — 5. Das aus $PtCl_4$ in salzsaurer Lsg. durch Uebersättigen mit NaOH, Erhitzen zum Sieden und (nach möglichster Konz.) genaues Neutralisieren mit Essigsäure dargestellte und mit essigsäurehaltigem W. ausgewaschene Prod. enthält stets geringe Mengen von Alkalien. Auch wird Pt hierbei nicht quantitativ gefällt. Doch liefern andre Methoden noch schlechtere Ergebnisse. A. Rosenheim (*Ber.* 24, (1891) 2397). — 6. Der Ersatz von Cl in H_2PtCl_6 durch OH ist bei dem ziemlich starken $PtCl_6''$-Komplex durch 2n.NaOH erst nach langer Zeit vollständig, sodaß meist nur ein Teil des Pt beim nachfolgenden Eingießen in Essigsäure als weißes bis schwach gelbliches PtO_2,xH_2O fällbar wird. Zur vollständigeren und schnelleren Umsetzung muß man von einer dem Eintritt der OH-Gruppen weniger Widerstand entgegensetzenden Verb. ausgehen (α), oder ein stärker hydroxylierendes Mittel, also starke Lauge (β), benutzen. α) Man verwendet $PtCl_4$ [Darst. s. S. 290], das von W. unter Erwärmung gelöst wird und dabei eine sauer reagierende Lsg. bildet, die den Komplex $(PtCl_4O)''$ enthält (s. a. Kohlrausch (*Z. physik. Chem.* 33, (1900) 267) und Hittorf (*Z. physik. Chem.* 28, (1899) 547) [Näheres S. 294]), also schon zum Teil hydroxyliert worden ist und sich durch Kochen mit Na_2CO_3 leicht weiter das Cl unter Ersatz durch OH entziehen läßt. Besser aber gießt man (β) H_2PtCl_6 (oder andere Salze des $Pt^{....}$) in starke KOH (1:1), wobei zunächst kristallinisches gelbes K_2PtCl_6 fällt, sich jedoch beim Erwärmen schnell löst, kocht die stark alkal. Lsg. kurze Zeit in einer Porzellanschale und gießt sie nach dem Erkalten in k. verd. Essigsäure. So fällt ein fast weißes Oxyd sofort aus und setzt sich in groben Flocken zu Boden, während die Lsg. nur noch Spuren von Pt enthält. Der Nd. setzt sich gut ab, läßt sich in kurzer Zeit durch Dekantieren mit h. W. auswaschen und enthält kein Cl mehr und nur minimale Spuren von Alkali, die sich leicht durch kurze Behandlung mit schwefelsäurehaltigem W. entfernen lassen. Das $PtO_2.xH_2O$ ist, nach der weißen Farbe zu schließen, sehr reich an H_2O und infolgedessen durch seine große Oberfläche ll. in Säuren und Basen, demnach also leicht weiterer Verarbeitung zugänglich. L. Wöhler (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 770 [IV]).

Aus k. und verd. $PtCl_4$-Lsg. völlig weißer Nd.; aus h. konz. strohgelb. Wird beim Kochen darin allmählich ockergelb. Wöhler (III, 436). Die Umwandlung der Farbe beruht auf allmählichem Verlust an H_2O. Das abfiltrierte k. gefällte weiße Prod. wird beim Trocknen an der Luft auf dem Filter strohgelb bis nankingfarben, mit 4 Mol. H_2O (gef. 23.2%, ber. 24.1), beim Kochen ockergelb, mit 3 Mol. H_2O (gef. 18.2 und 19.1%, ber. 19.26) bzw. mit demselben H_2O-Gehalt bei derselben Farbe nach kurzem Trocknen über $CaCl_2$, beim langen Stehen im H_2SO_4-Exsikkator oder kurzem Trocknen auf dem Wasserbade rostgelb bis umbrafarben, mit 2 Mol. H_2O (gef. nach 5 Tagen 13.0%, ber. 13.7), bei längerem Trocknen bei 100° immer dunkler braun bis tief schwarz (kleinen Steinkohlenbrocken gleichend) bzw. zerrieben dunkelbraun, mit 1 Mol. H_2O (gef. etwa 10%, welcher H_2O-Gehalt sich durch sehr andauerndes Erhitzen auf 100° oder wenig darüber im Oelbad auf annähernd 7% hinunterbringen läßt, ber. 7.4). Das letzte Mol. H_2O zeigt sehr geringe Tension (gef. nach 10stündigem Erhitzen auf 180° noch 6.3% H_2O, nach 8tägigem auf 250° noch 4.6% (so auch als Pulver schwarz), nach 24stündigem auf 410° bis 450° noch 3% (mit nur noch 8%, statt 14.1%, O, also unter beträchtlichem Zerfall des Oxyds), bei einem andern Präparat nach 72 Stunden; nach Erhitzung in O auf 400° noch 2.6% H_2O (mit O-Verlust von bereits 2.5%)) und läßt sich völlig erst nach vollständigen Zerfall in Pt und O, in CO bei 450°, in O oberhalb 510° entfernen. Wöhler (III, 437). [S. a. die Angaben von Wöhler bei a).] — Wird bei dunkler Rotglut dissoziiert. Marie. Zerfällt in CO_2 oberhalb 300°. Die Dissoziationsgeschwindigkeit ist vom Wassergehalt abhängig. [Ausführliche Angaben mit Zahlen im Original.] Wöhler (III, 463). Gibt auch den O vollständig nur sehr schwer ab, vor dem Gebläse und

im H-Strom vollkommen, beim Glühen in Luft oder CO_2 im Verbrennungsofen nur teilweise. Wöhler (I, 87). — Die Verb. mit 2 Mol. H_2O bringt Knallgas zur Explosion, die mit 3 Mol. H_2O glüht und funkt nur darin. Wöhler (I, 88). Wird von H_2O_2 nur schwach bei öfterem Kochen reduziert (enthält dann nach dem Trocknen in CO_2 statt 14% O nur noch 12.5%), worauf es etwas l. in HCl ist. Der Rückstand ist gänzlich indifferent gegen Königswasser. Wöhler (I, 87). Beschleunigt die Zers. von $KMnO_4$ etwas beim Kochen. Wöhler (III, 463). — Ist eine außerordentlich schwache Säure, die nur basischen Salzen gegenüber als solche, neutralen und sauren Salzen gegenüber dagegen als Base auftritt. Rosenheim (*a. a. O.*, 2400). Ist eine viel schwächere Base als Säure und mit Recht als *Platinsäure* zu betrachten. Wöhler (III, 429). Ueber den Charakter des Hydroxyds als den eines A. s. G. Wyrouboff (*Ann. Chim. Phys.* [8] **13**, (1908) 549). — Für die Löslichkeit des nach (1) dargestellten ist der Zustand der Metalloberfläche vor der Oxydation von Wichtigkeit. Marie. Verd. wss. Lsg. von NaOH und besonders KOH löst schon bei gewöhnlicher Temp. reichlich, noch besser beim Erwärmen; ebenso (unter B. von Doppelsalzen mit den entsprechenden Alkali-Verbb.) die Lsgg. der genannten Alkalien in HNO_3, H_2SO_4, HCl, H_3PO_4, Ameisensäure. Wm. H. Wahl (*J. Franklin Inst.* [3] **100**, (1890) 68; *Chem. N.* **62**, (1890) 33, 40). Das trockne ist unl. in HNO_3, ll. (ohne Rückstand) in verd. h. H_2SO_4 und HCl, nicht mehr vollkommen l. nach dem Trocknen auf dem Wasserbade. Wöhler (I, 88). L. in konz. HCl, nicht merklich in verd. H_2SO_4, wohl aber etwas bei Ggw. von Reduktionsmitteln (SO_2, A.). Marie. Swl. in konz. Essigsäure; wird darin bei Siedehitze zu schwarzem wasserfreien PtO_2, das völlig unl. in Essigsäure ist. Wahl (*a. a. O.*, 71). Der Unterschied, der von Döbereiner, Fremy u. Topsöe in der Löslichkeit der Präparate in Essigsäure gef. wurde, beruht auf dem verschiedenen H_2O-Gehalt der Präparate. [Näheres bei den verschiedenen Hydraten und im Original.] Wöhler (III, 438). Wird beim Kochen mit h. konz. $PtCl_4$-Lsg. in Ggw. von Essigsäure zu Pt reduziert. Wöhler (III, 436). — Gef. nach (3) 14.0% O (ber. 14.1) und 2.7% H_2O, Wöhler (I, 86); nach (5) 12.8% O, 3.2 H_2O. Wöhler u. Frey.

β) Mit 1 Mol. H_2O. β¹) Monomer. — 1. Aus PtO_2,xH_2O durch Erhitzen. [S. die Angaben bei *α*).] Wöhler (III, 437). — 2. Man verdampft eine mit überschüssigem Na_2CO_3 versetzte $PtCl_4$-Lsg. zur Trockne, zieht den Rückstand wiederholt mit h. W. aus, digeriert den ungelöst bleibenden Nd. mit sehr verd. Essigsäure und wäscht mit h. W. aus. Von Meyer (*a. a. O.*, 130). — Nach (1) schwarz [vgl. die Angaben bei *α*)]. Wöhler (III, 437). Sehr beständig. Verliert das H_2O vollständig erst bei 175°, bei 130° noch nichts. Von Meyer. [Die Angaben von Wöhler über den Verlust des H_2O s. bei *α*).] Wirkt oxydierend auf ein Gemenge von H und CO. [Näheres s. S. 139.] Von Meyer. H reduziert langsam, bei gewöhnlicher Temp. nicht sichtbar, erst beim schwachen Erwärmen unter lebhafter Feuererscheinung. Ist (durch Erhitzen auf 400°) etwas PtO zugegen, so tritt die Rk. unter Feuererscheinung schon bei gewöhnlicher Temp. ein. Doch erfolgt auch bei wenig aktivem PtO_2 durch das entstehende PtO eine allmähliche Rk.-Steigerung, bis die Rk. durch das an der Oberfläche gebildete Pt zum Schluß wieder verzögert wird. [Zahlen im Original.] Bringt Knallgas zur Explosion. H_2O_2 reduziert sehr langsam, nur bei fortgesetzter Einw. unter dauerndem Kochen und Rühren, sowohl in saurer als in alkal. (wo die O-Entw. schneller beendet ist) Lsg. [Zahlen im Original.] Oxalsäure oder Essigsäure reduziert bei langem Kochen völlig zu Metall. Beim Lösungsbeginn in w. konz. HCl entsteht, wenn nicht geschüttelt wird, am Boden über dem Oxyd zunächst eine konz. Lsg. von $PtCl_4$, in der bei nunmehrigem Schütteln der Rest des Oxyds spielend ll. ist. Wöhler (III, 441, 442, 440).

		VON MEYER.		
	Berechnet		Gefunden	
Pt	79.80	79.3	79.44	79.30

β^2) *Polymer.* $(PtO_2,H_2O)_5$. — Man behandelt $(PtO_2)_5,2HCl,9H_2O$ 14 Tage lang mit sd. W. und trocknet bei 100° bis 105°. — Gef. 79.15% Pt (ber. 79.55). M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 103).

γ) *Mit* $1^1/_2$ *Mol.* H_2O. *Bzw.* $O:[Pt(OH)_3]_2$. — Man läßt Na_2CO_3 auf $PtCl_4$ einwirken und trocknet bei 110°. — H reduziert unter Erglühen, greift aber nach längerem Erwärmen mit konz. wss. NH_3 (wobei die Verb. äußerlich kaum verändert wird, obwohl sie 0.57% NH_3 aufnimmt) kaum an. — Gef. 76.53% Pt (ber. 76.96). VON MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] 18, (1878) 322).

δ) *Mit 2 Mol.* H_2O. $Pt(OH)_4$. δ^1) *Monomer.* — Hat die Formel $Pt(OH)_2(OH)_2$ oder $H_2PtO_2(OH)_2$, da von den beiden Hydroxylgruppen zwei basischen, zwei sauren Charakter haben. [Vgl. z. B. $PtO_2,SO_3,4H_2O$ und $K_2O,PtO_2,3H_2O$.] BLONDEL (*a. a. O.*, 109). Ist als eine Art Anhydrid zu betrachten, das sich in KOH oder NaOH löst, um mit 2 Mol. davon komplexe Platinate zu bilden. [S. a. bei $H_2(Pt(OH)_6)$ ζ) auf S. 261.] J. BELLUCCI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 12, (1904) II, 635 [I]; *Gazz. chim. ital.* 35, (1905) I, 163 [II]; *Z. anorg. Chem.* 44, (1905) 182 [III]). — 1. Man erhitzt ζ) auf 100°. H. TOPSÖE (*Tidsskr. Fys. Kem.* 7, 321; *Ber.* 3, 463; *J. B.* 1870, 386). B. aus höheren Hydraten ferner bei WÖHLER (III, 437). [Näheres s. bei α).] — 2. Aus den meisten Salzen des $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ schlagen Alkalien ein basisches Doppelsalz nieder. Aus $Pt(NO_3)_4$ fällt KOH jedoch anfangs reines $Pt(OH)_4$, das man abfiltrieren kann, und erst später ein Doppelsalz. BERZELIUS. — 3. Man verdampft eine Lsg. von Pt in Königswasser mit H_2SO_4 (23 T. auf 24 T. Pt) unter Umrühren zur Trockne, löst den schwarzen pulverförmigen, hauptsächlich aus $Pt(SO_4)_2$ bestehenden Rückstand in W., fällt die H_2SO_4 aus der Lsg. mit $Ba(NO_3)_2$, filtriert, fällt das Pt mit $CaCO_3$, wäscht mit konz. Essigsäure und dann mit W. frei von CaO und trocknet. G. C. WITTSTEIN (*Repert.* 74, (1841) 43; *Ann.* 44, (1842) 276). — 4. Man gibt zu 10 ccm $PtCl_4$-Lsg. (mit 122 g $PtCl_4$ in 1 l) 33 ccm NaOH-Lsg. (mit 0.4343 Mol. NaOH in 1 l) und erhitzt im zugeschm. Rohr mehrere Stunden im Oelbad auf 180°, wobei die Fl. zuerst stark gefärbt und alkal. gegen Methylorange, dann völlig farblos und neutral gegen diesen Indikator wird. Die Verb. findet sich als Nd. auf dem Boden der Röhre. Man wäscht mit W. auf dem Filter, bis das W. keine Rk. auf Cl mehr gibt, und trocknet in trockner Leere bei gewöhnlicher Temp. L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 481). — 5. Man entzieht der Verb. $Na_2O,3PtO_2,6H_2O$ [s. diese] das Na_2O durch Essigsäure. DÖBEREINER (*Pogg.* 28, (1833) 181). — 6. Man dampft die Lsg. von $PtCl_4$ mit überschüssigem Na_2CO_3 im Wasserbade zur Trockne. Der nach dem Behandeln mit W. braungelbe Rückstand wird mit W. angerührt und längere Zeit mit Essigsäure digeriert, wobei das dichte Natriumplatinat zu voluminösen Flocken aufquillt, die sich nur schwierig zu Boden setzen und oft mit durchs Filter gehen. Man wäscht mit h. W., wobei das Hydroxyd zwar chlorfrei, aber nicht völlig frei von Na erhalten wird. TOPSÖE.

Nach (1) umbrafarbig. WÖHLER (III, 437). Nach (2) rostfarbig, ähnlich dem Fe_2O_3,xH_2O; schrumpft beim Trocknen zu einer gelbbraunen M. zusammen. BERZELIUS. Nach (3) umbrabraunes Pulver. WITTSTEIN. Nach (4) rostfarbiger kristallinischer Nd., der auf das polarisierte Licht wirkt. PIGEON. Nach (6) nach dem Trocknen neben $CaCl_2$ rostfarbig. TOPSÖE. — Wird beim Erhitzen unter Verlust des H_2O schwarz. BERZELIUS. Wird bei 100° nicht zersetzt. WITTSTEIN; TOPSÖE. Wiegt nach Erhitzen auf 100° 0.8980 g (statt 0.9620), auf Rotglut (Pt-Rückstand) 0.7120 g. Demnach

verliert die Substanz bei 100° 1 Mol. H_2O (gef. für PtO_2,H_2O 79.29% Pt, ber. 79.57). PIGEON. Zerfällt über 100° unter Explosion und Herausschleudern eines Teils mit schwarzem Rauch in H_2O, O und Metall. WITTSTEIN. Wird in CO_2 in geringem Maße, aber merklich schon unter 300° zu PtO zersetzt. WÖHLER (*Ber.* 36, (1903) 3496 [II]). — Bringt Knallgas zur Explosion, wird durch H_2O_2 nur sehr langsam, durch n. Oxalsäure beim vierstündigen Kochen zu Metall reduziert. WÖHLER (III, 442). Gibt nach (6) mit KJ eine alkal. Rk., bleibt ohne Einw. auf KCl, KBr und KSCN. W. BERSCH (*Z. physik. Chem.* 8, (1891) 394). — Nach (1) und (4) unl. in konz. NaOH, PIGEON, WÖHLER (III, 438); nach (6) sll. darin. TOPSÖE. Wl. in Säuren, in konz. HCl nur nach längerer Zeit, in verd. so gut wie unl., selbst bei einige Minuten langem Kochen. PIGEON. Ll. in verd. Säuren. TOPSÖE. Fast unl. in Essigsäure. DÖBEREINER; TOPSÖE. Unl. in allen verd. und konz. Säuren, außer in konz. HCl und Königswasser. Färbt sich beim Erhitzen in konz. H_2SO_4 unter weiterem H_2O-Verlust schwarz. Ist dann (wie PtO_2,H_2O) auch in Königswasser und konz. HCl scheinbar völlig unl. Das Lösen gelingt erst nach anhaltendem Erwärmen in konz. HCl, umso schwerer, je wasserärmer das Prod. ist. Sofort l. in konz. HCl nach Reduktion mit $SnCl_2$ (langsamer mit H_2SO_3). Bei letzterer Reduktion bildet sich die dunkelbraune Platoschwefligsäure, mit $SnCl_2$ eine tiefrote Platozinn-Verb. [siehe diese] von unbekannter Zus. WÖHLER (III, 438).

			TOPSÖE. (1)	WITTSTEIN. (3)	TOPSÖE. (6)
Pt	198	74.44	74.3	73.98	73.8
2 O	32	12.03			
2 H_2O	36	13.53			
$PtO_2,2H_2O$	266	100.00			

	Berechnet	PIGEON. Gefunden nach (4)
Erster Verlust, H_2O	6.85	6.65
Zweiter Verlust, H_2O und O	19.03	19.33
Rückstand	74.12	74.02

δ^2) *Polymer.* $(PtO_2,2H_2O)_5$. *Metaplatinsäure.* — Wird unrein aus $Na_2O,5PtO_2,9H_2O$ [siehe dieses] durch Mineralsäuren in Freiheit gesetzt. — Wl. in verd. HCl. BLONDEL (*a. a. O.*, 93).

ε) *Mit 3 Mol. H_2O.* — 1. Aus PtO_2,xH_2O durch Erhitzen. [Näheres s. bei α).] WÖHLER (III, 437). — 2. Man fällt die Lsg. von Platinihydroxyd in konz. HNO_3 durch Wasser. E. PROST (*Bull. Acad. Belg.* [3] 11, (1886) 414; *Bull. soc. chim.* [2] 46, (1886) 157). So erhält man basische Nitrate wechselnder Zus. [s. unten die Analysen.] WÖHLER (I, 85; III, 433). — 3. Die gleichen nitrathaltigen Stoffe wechselnder Zus. (trockner Glühverlust 16% bis 19%) wie nach (2) erhält man beim Vers. der anodischen Darst. von PtO_2 durch Elektrolyse einer salpetersauren Lsg. von $Pt(NO_3)_4$. WÖHLER (I, 84). — Nach (1) ockergelb bis nankinggelb, WÖHLER (III, 437); nach (2) gelber Niederschlag. PROST. Enthält nach (2) lufttrocken annähernd 3 Mol. H_2O, WÖHLER (I, 84; III, 433), wird aber beim Erhitzen auf dem Wasserbade immer dunkler und zerspringt nach dem Trocknen beim Abkühlen unter lebhaftem Knistern zu schwarzen Stückchen mit steinkohleartigem Glanz, die nach dem feinen Zerreiben ein braunes Pulver bilden und nur noch 2 Mol. H_2O enthalten. Nach etwa 8-tägigem Trocknen über H_2SO_4 sind ebenfalls nur noch etwa 2 Mol. H_2O vorhanden. Auch diese werden bei höherer Temp. abgegeben, vollständig aber nur sehr schwer (gef. nach kurzem Erhitzen auf 180° noch 3.4%, nach 14-tägigem Erhitzen

auf 250° 3.4, in einer andern Probe nach 8 Tagen 4.6% H_2O). Wöhler (I, 86). Nach (1) erhalten: H reduziert in der Kälte langsam und allmählich, zuweilen unter schwachem Erglühen; glüht in Knallgas und funkt unter Dampfbildung ohne Detonation. H_2O_2 wird, auch in alkal. Lsg., äußerst schwach zers., sodaß die Rk. selbst nach dreistündigem Kochen noch lange nicht beendigt und die Verb. in O-Gehalt und Farbe anscheinend unverändert geblieben ist (gef. 13.5% O, vorher 14.1). Wird bei 4-stündigem Kochen mit Oxalsäure oder mit Essigsäure zu Metall reduziert. Unl. in 2 n. H_2SO_4 und verd. HNO_3; mäßig ll. in konz. HNO_3 und H_2SO_4, 2 n. HCl und NaOH. Wöhler (III, 441, 442, 438). — Gef. 69.63% Pt, 19.60 H_2O (ber. 69.61, 19.08). Prost. Die nach (2) erhaltenen Prodd. zeigen eine wechselnde Zus. [B = trockner Glühverlust, C = auf der Aufnahme von N-Oxyden beruhende Gew.-Zunahme des Kaliapparats]:

	Berechnet für				Wöhler. Gefunden								
	PtO_2, $2H_2O$	PtO_2, $3H_2O$	Pt_3O_4, $9H_2O$	Pt_5O_{11}, $11H_2O$	(α)	(β)	(γ)	(δ)	(ε)	(ζ)	(η)	(ϑ)	(ι)
H_2O	13.77	19.26	19.88	19.6	17.7	11.5	11.4	13.9	14.0	17.9	13.0	19.1	18.2
B		14.1	9.9	15.3	19.0	19.1	18.2	17.55	16.6	17.0	16.6	16.6	14.1
C								3.4	3.55	4.4	1.05	0.8	

(α), (ζ) und (ι) an der Luft, (β) und (γ) auf dem Wasserbad, (δ) und (ε) in der Leere über H_2SO_4 getrocknet. Wöhler (III, 433; mit geringen Abweichungen auch I, 85). Läßt sich (aus 2%ig. wss. Lsg. von $Pt(NO_3)_4$ gefällt) frei von Nitrat nur durch längeres Auskochen mit verd. NaOH erhalten: gef. 18.21% H_2O, 13.7 O (ber. für $PtO_2,3H_2O$ 19.26% H_2O, für PtO_2 14.1 O). Wöhler (I, 85). Enthält nach (2) stets etwas Alkali (gef. 7.5% Na_2O (ber. auf wasserfreies PtO_2)). Wöhler (III, 431).

ζ) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Hat die Formel $H_2Pt(OH)_6$ und kann als *Hexaoxyplatinsäure*, als Derivat der Hexachlorplatinsäure, H_2PtCl_6 aufgefaßt werden, aus der sie tatsächlich durch Ersatz der 6 Cl-At. durch 6 OH-Gruppen entsteht. [S. 262.] Bellucci (I; II; III, 180). Enthält vor dem Trocknen die Gruppe $Pt(OH)_4$, hat aber nach dem Trocknen nicht die Formel $Pt(OH)_4,2H_2O$, sondern, indem Hydratationswasser in das Mol. eingetreten ist, die Formel $H_2Pt(OH)_6$. Blondel (*a. a. O.*, 88). — 1. Man löst $Pt(OH)_4$ in geschm. KOH oder NaOH und neutralisiert die aus der Schmelze erhaltene Lsg. durch Essigsäure. Bellucci (I; II; III, 180). — 2. Man kocht die Lsg. von $PtCl_4$ längere Zeit mit sehr überschüssigem NaOH und fällt mit Essigsäure. Fremy (*Compt. rend.* **31**, 893; *Ann. Chim. Phys.* [3] **31**, 478; *J. B.* **1850**, 335). Das voluminöse Prod. setzt sich anfangs sehr schnell ab, bildet aber nach einigem Auswaschen sowohl mit k. als auch mit sd. W. eine milchweiße Fl., aus der es sich erst nach mehrtägigem Stehen abscheidet. Wenig Essigsäure befördert das Absetzen. Man trocknet mit $CaCl_2$. Ist nach dieser Darst. völlig frei von Cl und Na_2O. Topsöe. Das nach Fremy dargestellte Prod. enthält noch Cl. Ferner bleibt viel Pt in der Lsg., und man erleidet auch beim Auswaschen durch Durchlaufen erhebliche Verluste. O. Brunck (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 247). Bedingungen, um bei der Darst. nach Fremy eine Polymerisation zu vermeiden: Anwendung einer mindestens 1.5 mal so großen wie ber. Menge KOH, einer genau zur Reduktion des dicken Breis des Chlorplatinats und der KOH genügenden Menge W., Erhitzung während einiger Augenblicke auf dem Wasserbad. Blondel (*a. a. O.*, 94). Man kocht $PtCl_4$ mit reinem 2 n. NaOH im Ueberschuß einige Zeit zur Umwandlung von $PtCl_6''$ in $Pt(OH)_6''$, neutralisiert die k. Lsg. mit Essigsäure, wobei sich $H_2Pt(OH)_6$ als fast weißer hellgelber Nd. absetzt, wäscht durch Dekantieren, beschleunigt das mit zunehmender Reinheit des Produkts immer zeitraubendere Absetzen des lichtgelben Schlamms durch Centrifugieren der Suspension und trocknet an der Luft oder kurz auf dem Wasserbade, wobei der amorphe Nd. strohgelb wird und dann beim Berühren mit dem Glasstab plötzlich und lebhaft in kleine Stücke zerspringt. Läßt sich durch Auswaschen mit verd. H_2SO_4, in der es nach kurzem Trocknen auf dem Wasserbade bereits fast ganz

unl. wird, von verunreinigendem Alkali [s. unten die Analyse] befreien und ist dann völlig rein. WÖHLER (III, 435). — 3. Durch Einw. von Wärme, Tageslicht oder Alkalihydroxyden auf H_2PtCl_6. BELLUCCI (I; II; III, 180). — 4. Man kocht H_2PtCl_6 lange mit überschüssiger 10 %ig. NaOH-Lsg. aus, wobei die Farbe der Lsg. von Rotgelb in Goldgelb übergeht, verd. mit W., neutralisiert mit Essigsäure, wäscht den abgesetzten Nd. durch Dekantieren, wobei nach einigen Auswaschungen das Absetzen sehr schwierig wird, trennt von der Fl. durch kräftiges Centrifugieren, wiederholt Auswaschen und Centrifugieren mehrmals und trocknet auf porösem Thon an der Luft. Ist so völlig frei von Chloriden, enthält aber geringe Mengen von Alkali, die sich nicht völlig entfernen lassen. BELLUCCI (I; II; III, 171). — 5. Man verd. $Pt(OH)_4,2HCl,xH_2O$ [S. 305] mit W. auf dem Dialysator. BLONDEL (*a. a. O.*, 96). — 6. Man fällt die Lsg. von $K_2Pt(OH)_6$ oder $Na_2Pt(OH)_6$ usw. mit Essigsäure bei gewöhnlicher Temp. BELLUCCI (I; II; III, 177).

Nach (2) in frisch gefälltem Zustande fast völlig weiß, TOPSÖE, nach dem Trocknen nankingfarbig. FREMY. Nach (2) weiß. WÖHLER (III, 437). [Vgl. die allgemeinen Angaben über die Abhängigkeit der Farbe vom H_2O-Gehalt unter α).] Nach (4) gelbliche feste zerbrechliche Masse. BELLUCCI (I; II; III, 171). Nach (5) weißer klumpiger Nd., bei langsamer Zers. auf dem Dialysator nadelförmige zu strohgelben Krusten vereinigte stark auf das polarisierte Licht wirkende Kristalle. BLONDEL. — Verliert [nach dem Trocknen neben $CaCl_2$, TOPSÖE] bei 100° [langsam, BLONDEL] 2 Mol. H_2O, TOPSÖE (gef. 11.4 bis 12.7 %, ber. 11.94, TOPSÖE; gef. 12.15 u. 11.95, ber. 12.06, BLONDEL), und wird dabei gelbbraun. TOPSÖE. Bei 120° wird ein weiteres Mol. H_2O (gef. 17.72 %, ber. 18.09) abgegeben; bei 150° erfolgt unter beginnender Reduktion Schwarzfärbung. BLONDEL. — Glüht und funkt unter Dampfbildung ohne Detonation in Knallgas. H_2O_2 wird, auch in alkal. Lsg., äußerst schwach zers. 3n.Oxalsäure reduziert beim Kochen zu Metall. Zuerst löst sie vorübergehend zu einer dunkelbraunen (PtO enthaltenden) Fl., die schnell heller wird, sich oxydiert, jedoch noch genügend PtO enthält, um es durch die schwarze Fällung mit Na_2CO_3 nachzuweisen. WÖHLER (III, 443, 442). — Unl. in Wasser. BELLUCCI (I; II; III, 171). Ll. in NaOH, TOPSÖE, in wss. Lsgg. von KOH und NaOH (besonders gleich nach der Darst. in noch feuchtem Zustande), die dabei gelb werden [s. die Angaben bei $K_2Pt(OH)_6$ und $Na_2Pt(OH)_6$]. BELLUCCI. [Dieser bestätigte im übrigen die Angaben von WÖHLER.] Ll. in verd. Säuren, TOPSÖE, sll. gleich nach der Darst. in feuchtem Zustand. BLONDEL. Ll. selbst in Essigsäure, weshalb auch die Mutterlauge der Verb. nach (2) noch sehr viel Pt enthält. TOPSÖE. Fällt in der Hitze aus verd. Alkali-Lsg. mit Essigsäure nicht aus, ist also darin l., während es in der Kälte ausfällt und dann, nach dem Abgießen der Mutterlauge, in viel Essigsäure und ebenso in NH_3 (allerdings unvollkommen) wieder l., in NaOH, 2 n. HCl, H_2SO_4, HNO_3 sll. ist. Aus den letzten beiden Lsgg. fallen beim Kochen basische Salze. Das lufttrocken strohgelbe ist unl. in Essigsäure, wl. in 2 n. H_2SO_4 und HNO_3, zll. in HCl und NaOH. WÖHLER (III, 438).

	Berechnet	TOPSÖE. nach (2)		WÖHLER. (2)	BELLUCCI. (4)		BLONDEL. (5)	
Pt	65.16	65.7	64.9		65.49	65.51	65.02	65.14
O	10.72			13.97 *)				
H_2O	24.12			23.2	23.52			
$PtO_2,4H_2O$	100.00							

Die ber. Zahlen von BLONDEL. *) Die Zahl gilt für das wasserfreie Prod. (ber. 14.1). Ferner wurden gef. 1.3 % Na_2O. WÖHLER (III, 435).

E. $Pt_5O_{11},11H_2O$(?). — Konnte nicht erhalten werden. WÖHLER (III, 433). Wohl ein Gemenge verschiedener Hydrate. — Man gibt W. zur Lsg. von PtO_2,xH_2O in konz. HNO_3 und kocht. E. PROST (*Bull. Acad. Belg.* [3] **11**, (1886) 414; *Bull. soc. chim.* [2] **46**, (1886) 157).

F. *Platintrioxyd.* PtO_3. — Ist als *Platinsäure-Anhydrid* zu betrachten. L. WÖHLER u. F. MARTIN (*Ber.* **42**, (1909) 3328); L. WÖHLER (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 771); MARTIN (*Dissert., Karlsruhe* **1909**). — Hierher gehören nach WÖHLER u. MARTIN (*a. a. O.*, 3331) und WÖHLER (*a. a. O.*, 772) die folgenden Beobachtungen, die ausführlicher an anderen Stellen dieses Bandes wiedergegeben worden sind: Oxydischer Beschlag auf der Anode bei Elektrolyse wss. $PtCl_4$-Lsg., KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **63**, (1897) 430); J-Abscheidung aus saurem KJ durch anodisch polarisiertes Pt, HABER u. GRINBERG (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 40), welche Rk. auf der B. eines Oxyds beruht, WÖHLER (*Habilitationsschr., Karlsruhe* **1901**, 35), wobei eine gelbe Oxydhaut auf dem Metall bemerkt wurde von C. MARIE (*Compt. rend.* **145**, (1907) 117; **146**, (1909) 475); die intermediäre B. eines Oxyds, das als anodischer Ueberzug die Passivität des Pt in H_2SO_4 nach R. RUER (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 674; **14**, (1908) 308) hervorruft; die anodische Passivität (Unlöslichkeit des Pt in KCN-Lsg. M. LE BLANC (*Lehrb. Elektrochem., 4. Aufl., Leipzig* **1906**, 261). — Man suspendiert den gut ausgewaschenen Nd. von $K_2O,3PtO_3$ [siehe dieses] in eiskalter n/2. Essigsäure, wobei die Farbe ohne Aenderung der Blättchenstruktur von Gelbgrün in ein tombackähnliches Rotbraun übergeht. — — Zers. sich beim Stehen unter W. unter Abgabe von O. Doch wird die zuerst schnelle Zers. mit der Zeit immer langsamer. (Gef. nach 4 Wochen in alkal. Suspension 17.4 %, in saurer 16.3 %, nach 3 Wochen im Exsikkator eingetrocknet 16.6 % O (vorher 19.7, ber. für PtO_2 14.1)). Beim gelinden Erhitzen wird O schnell und vollständig bis zum PtO_2 abgegeben. Mit 3 %ig. säurefreier H_2O_2-Lsg. liefert das alkalihaltige Elektrolysen-Prod. bei 0° [s. $K_2O,3PtO_3$] den bei Behandlung mit Säuren [s. oben, Essigsäure] beobachteten Farbenumschlag, jedoch keine O-Entw. aus dem H_2O_2, und gibt dabei viel Alkali ab (Verminderung auf 7.8 % statt der vorher vorhandenen 11.42), ohne daß PtO_3 reduziert würde. Zeigt starke Oxydationsfähigkeit: Gibt schon in Eiskälte mit verd. HCl intensiven Cl-Geruch, scheidet J aus KJ schon in neutraler Lsg. ab. Dagegen werden A. und Essigsäure in der Kälte nicht verändert; bei schwachem Erwärmen entwickelt sich der O des PtO_3 als solcher; beim Kochen werden die organischen Stoffe oxydiert, was aber der Wrkg. des entstandenen PtO_2 zu danken ist. Verd. Säuren (2 n. H_2SO_4 und HNO_3, ebenso Essigsäure) lassen PtO_3 völlig unverändert. Nur 2 n. HCl löst träge unter Cl-Entw. Konz. HCl wirkt ebenso, aber schnell; konz. H_2SO_4 und HNO_3 lösen langsam, erst in der Hitze vollkommen unter vorheriger Zers. zu PtO_2. Wss. SO_2 löst zu einem farblosen Komplex. $FeSO_4$ löst für kurze Zeit, reduziert dann aber zu Mohr. — Gef. 18.2 u. 18.33 % O (ber. 19.77). WÖHLER u. MARTIN (*a. a. O.*, 3328); WÖHLER (*a. a. O.*, 771); MARTIN.

G. *Platintetroxyd* [?]. — Auf die mögliche Existenz dieses Oxyds weisen Ergebnisse von G. GRUBE (*Z. Elektrochem.* **16**, (1910) 632) [s. S. 211] hin.

Platin und Helium.

He kann durch Erhitzen nicht mit Pt verbunden werden. W. RAMSAY u. J. N. COLLIE (*Chem. N.* **73**, 259; *C.-B.* **1896** II, 147). Die Unmöglichkeit des Bestehens von auch noch so leicht zers. Verbb. zwischen Pt und He wurde durch die Unmöglichkeit der Diffusion des He durch Pt selbst bei ziemlich hoher Temp dargetan. RAMSAY u M. W. TRAVERS (*Proc. Roy. Soc.* **61**, (1897) 267; *Z. physik. Chem.* **24**, (1897) 180). — He reagiert mit Pt unter längerer Einw. von elektrischen Entladungen. S. FRIEDLÄNDER (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 665). Dabei handelt es sich um eine Absorption: Das aufgenommene Gas kann durch Erwärmen wieder ausgetrieben werden. M. W. TRAVERS (*Proc. Roy. Soc.* **60**, (1896) 449; *C.-B.* **1897** I, 630). — In 300 g Pt wurde 1/5 cmm He, dessen Quelle wohl in radioaktiven Beimengungen des Pt (es war schwach. aber deutlich radioaktiv) zu suchen war, entdeckt. F. SODDY (*Proc. Roy. Soc.* [A] **78**, 429; *C.-B.* **1907** I, 791).

Platin und Argon.

In analoger Weise wie bei Pt und He wurde die Unmöglichkeit von Verbb. zwischen Pt und Ar dargetan von RAMSAY u. TRAVERS. Ar wird von Platinmohr oder -schwamm nicht angegriffen. RAYLEIGH u. RAMSAY (*Chem. N.* **71**, 51; *C.-B.* **1895** I, 469). — Ar verbindet sich unter der Einw. von elektrischen Entladungen mit Pt, FRIEDLÄNDER (*a. a. O.*, 664); wird dabei nur in Spuren absorbiert. TRAVERS. Die Absorption erfolgt durch verstäubtes Pt in Entladungsröhren von 2 mm Druck. H. KAYSER (*Math. naturw. Mitth.* **1896**, 221; *C.-B.* **1896** II, 335).

Platin und Stickstoff.

I. Platin und Stickstoff allein. A. *Platinnitride* (?). — Die Platinmetalle scheinen keine Nitride zu bilden. F. FISCHER u. F. SCHRÖTER (*Ber.* **43**, (1910) 1477). — 1. Ein Lichtbogen in N bildet an Pt-Elektroden wohl ein Nitrid als äußerst feinen Anflug. L. ARONS (*Naturw. Rdsch.* **14**, 453; *C.-B.* **1899** II, 643). — 2. Beim langen Erhitzen eines Gemisches von cis-$[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$ und $[Pt(C_2H_5NH_2)_4]PtCl_4$ scheidet sich stets ein schwarzes Pulver ab, das schon unter 100° detoniert, 94 % Pt enthält und vielleicht ein Nitrid darstellt. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 521). Dieses schwarze Pulver hat die nicht ganz konstante Zus. $PtN + Cl.Pt.C_2H_5NH_2.HCl$. H. WOLFFRAM (*Ueber äthylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg* **1900**, 32). [Näheres s. bei der weißen wasserfreien Form von $[Pt(C_2H_5NH_2)_4]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen unter den Platiaken.] — 3. Ein Nitrid bildet sich vielleicht bei der Reduktion von K_2PtCl_4 mit tertiären Aminen. L. TSCHUGAEFF (*Ber.* **40**, (1907) 177).

B. *Platinazide. Von unbestimmter Zusammensetzung.* — 1. Beim Mischen von konz. wss. Lsgg. von 1 Mol. H_2PtCl_6 und 2 Mol. N_3K hinterläßt die rote Fl. beim Eintrocknen einen braunroten Rückstand, der meist von selbst mit furchtbarer Detonation explodiert. Es handelt sich (N_3K besitzt trocken erst über 350° explosive Eigenschaften) zweifellos um eine Platinazid-Verb. Die Lsg. des Körpers in W. explodiert beim Berühren mit einem glühenden Platindraht mit äußerster Heftigkeit. — 2. Beim Mischen von H_2PtCl_6 und N_3K in konz. Lsgg. in solchem Verhältnis, daß die Rk. $H_2PtCl_6 + 8N_3K = K_2Pt(N_3)_6 + 2N_3H + 6KCl$ vor sich gehen, d. h. also sich das Kaliumsalz der Platinstickstoffwasserstoffsäure bilden kann, fällt wider Erwarten ein unl. Nd. nicht aus, sondern bleibt die Fl. tagelang klar, färbt sich beim Eindunsten tiefdunkel braunrot und hinterläßt einen braunroten Rückstand, der beim Eintrocknen meist freiwillig mit beispielloser Heftigkeit explodiert. Die wss. Lsg. des Körpers explodiert zuweilen ebenfalls von selbst. — 3. Auch beim Zusammengießen von H_2PtCl_6, mit Ammoniumazid (wobei stets etwas Gas entwickelt wird) entsteht kein unl. Nd., sondern eine beim Eindunsten einen explosiven Rückstand hinterlassende Lsg. (Der Rückstand nach der Explosion besteht aus staubförmigem Pt.) — Auf Grund dieser Ergebnisse ist wohl Umsetzung zwischen Alkaliaziden und H_2PtCl_6 zu Platinstickstoffwasserstoffsalzen und Metallhalogeniden anzunehmen. Doch sind jedenfalls K- und NH_4-Platinazid nicht wl. Verbb., wie die entsprechenden Salze der H_2PtCl_6. TH. CURTIUS u. J. RISSOM (*J. prakt. Chem.* [2] **58**, (1898) 303).

II. Platin, Stickstoff und Sauerstoff. A. *Platinoxyd- und -hydroxyd-Ammoniak-Verbindungen.* A¹. *Oxyd-Verbindungen.* a) *Platooxyd-Ammoniak.* $PtO, 2NH_3$. — S. trans-$[Pt(NH_3)_2O]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

b) *Platinioxyd-Ammoniak* (?). *Knallplatin.* — Es handelt sich um Verbb. von Pt, N und Cl. [S. 313.] E. VON MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, (1878) 305). — 1. Man zers. $(NH_4)_2PtCl_6$ durch wss. KOH. Der Nd. bedarf zum Detonieren einer höheren Temp. und verpufft nicht so heftig wie Knallgold und Knallsilber. PROUST (*N. Gehl.* **1**, (1806) 348). Der strohfarbene Nd. enthält auf 3 Mol. PtO_2 1 Mol. NH_3 und verpufft schwach beim schnellen, stark beim langsamen Erhitzen. DÖBEREINER (*Gilb.* **72**, (1822) 194). — 2. Man löst $(NH_4)_2PtCl_6$ in sehr überschüssigem wss. KOH und schlägt aus dem Filtrat durch Neutralisieren mit HCl das Knallplatin nieder. Es verpufft schwach bei raschem, stark bei langsamem Erhitzen. FOURCROY u. VAUQUELIN (*N. Gehl.* **1**, (1806) 348). — 3. Man fällt wss. $Pt(SO_4)_2$ durch NH_3, kocht den Nd. mit KOH, wäscht und trocknet. — Braunes, luftbeständiges Pulver. — Enthält 73.75 % Pt, 8.75 O, 9.00 NH_3 und 8.50 H_2O. Verpufft nicht durch Reiben oder Stoß und nicht durch den elektrischen Funken, dagegen heftig beim Erhitzen bis zu 205°. Wss. Cl verwandelt in NH_4Cl und H_2PtCl_6. Erhitzen mit HNO_3 gibt das S. 249, Z. 3 v. o. beschriebene Platinoxyd. L. in H_2SO_4 mit dunkelbrauner Farbe ohne Gasentw. HCl greift nicht merklich an. E. DAVY (*Schw.* **10**, (1816) 91).

A². *Hydroxyd-Verbindungen.* a) $Pt(OH),2NH_3$. — S. $Pt_2(NH_3)_4(OH)_2$ bei den Platiaken unbekannter Natur.

b) $Pt(OH)_2,xNH_3$. b¹) *Mit 2 Mol. NH_3.* — S. trans- und cis-$[Pt(NH_3)_2(OH)_2]$, das erstere *wasserfrei* und *mit 2 Mol. H_2O,* bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

b²) *Mit 3 Mol. NH_3.* — S. $[Pt(NH_3)_3(OH)](OH)$ bei den Triamminplatosalzen (Platiaken).

b³) *Mit 4 Mol. NH_3.* — S. $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

c) $Pt(OH)_4,xNH_3$. c¹) *Mit 2 Mol. NH_3.* — S. trans- und cis-$[Pt(NH_3)_2(OH)_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

c²) *Mit 6 Mol. NH_3.* — S. $[Pt(NH_3)_6](OH)_4$ bei den Hexamminplatinisalzen (Platiaken).

d) $2Pt(OH)_5,NH_3$. — S. $[(OH)_5Pt(NH_3)Pt(OH)_5]$ bei den Platiaken unbekannter Natur.

B. *Platinoxyd- oder -hydroxyd-Hydroxylamin-Verbindungen.* B¹. $PtO,2NH_2OH$. — S. $[Pt(NH_2OH)_2O]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

B². $Pt(OH)_2,xNH_2OH$. a) *Mit 1 Mol. NH_2OH.* — S. $[Pt(NH_2OH)(OH)_2]$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

b) *Mit 2 Mol. NH_2OH.* — S. trans- und cis-$[Pt(NH_2OH)_2(OH)_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

c) *Mit 4 Mol. NH_2OH.* — S. $[Pt(NH_2OH)_4](OH)_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

C. *Platohydroxyd-Ammoniak-Hydroxylamin.* $Pt(OH)_2,2NH_3,2NH_2OH$. — S. $[Pt(NH_3)_2(NH_2OH)_2](OH)_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

D. *Verbindungen des Platins mit Stickstoffsauerstoffsäuren.* D¹. *Allein.* a) *Platinnitrite.* a¹) *Platonitrite.* α) *Diplatonitrosylsäure.* $PtO,H_2Pt(NO_2)_4$. *Bzw.* $(HO.NO:NO.O.Pt)_2O$. — Zur B. der normalen bzw. basischen Diplatonitrite sind vorzugsweise die schwachen Basen geeignet. Die verschiedenen Salze (des Ag, Be, Fe bzw. Al, Cr, In) sind (außer dem Ag-Salz) lebhaft rot gefärbt, luftbeständig, verlieren bei 100° ohne sonstige Zers. einen Teil des W., sind in k. W. zwl. (das Ag-Salz unl.) und bilden orangegelbe Lösungen. L. F. Nilson (*Nova Acta Upsal.* [3]; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) No. 7, 23; *J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 276 [I]). [Näheres s. bei den einzelnen Salzen der Säure.]

β) *Triplatooctonitrosylsäure.* $H_4.8NO_2.Pt_3O,2H_2O$. — Man läßt bei der Darst. von γ) die roten Nadeln samt der Mutterlauge über H_2SO_4 völlig eintrocknen. — Bräunlich grüner blasiger glänzender Rückstand. Gibt bei 100° W., aber nicht N ab. In W. ll. und vollständig zu einer gelben stark sauren Fl., die aus Carbonaten CO_2 lebhaft austreibt. Nilson (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **34**, (1877) No. 5, 9; *Ber.* **10**, (1877) 934; *Bull. soc. chim.* [2] **31**, (1879) 362 [II]). [Vgl. hierzu die Angaben über das K-Salz der Säure.]

	Berechnet.		Nilson. Gefunden.			
3Pt	594	58.35	58.86	58.75		
8N	112	11.00			10.43	10.58
$2H_2O$	36	3.54		2.97		3.12

γ) Platotetranitrosylsäure. *γ¹) Die Säure.* $H_2Pt(NO_2)_4$. *Bzw.* (HO.NO : NO.O)$_2$Pt. — Man versetzt Baryumplatonitrit mit der zum Ausfällen des Ba genau genügenden Menge H_2SO_4, filtriert und verdunstet in der Leere. J. LANG (*J. prakt. Chem.* **83**, 419; *J. B.* **1861**, 319). Bei der Umsetzung ist, selbst wenn man jede Erhitzung vermeidet, kaum das Freiwerden von N_2O_3 zu vermeiden, wodurch die Fl. blau gefärbt wird. Die Entbindung von N_2O_3 dauert auch beim Verdunsten der Lsg. in der Leere über H_2SO_4 fort. Es bildet sich eine grüne, immer noch nach HNO_2 riechende M., die man nach Lösen in wenig W. von neuem in der Leere über H_2SO_4 und etwas NaOH verdampft. Dabei erfolgt die Ausscheidung der Verbindung. NILSON (II). — Rote undeutliche mkr. Prismen. LANG. Chromsäurerote Nadeln, die eine klebrige M. bilden, sodaß sie sich nur schwer von der Mutterlauge befreien lassen. Geht leicht in $H_4.8NO_2.Pt_3O,2H_2O$ [s. dieses] über. NILSON (II). L. mit saurer Rk. in W. zur schwach gelben, in A. zur farblosen Fl. Die wss. Lsg. wird durch KCl nicht gefällt. Sie verhält sich im übrigen wie $K_2Pt(NO_2)_4$. — Gef. 56.76% PtO (ber. 55.16). LANG.

γ²) Die Salze. — Kristallisieren fast ohne Ausnahme sehr schön. Fallen, da sie meist sll. in W. sind, erst aus sehr konz. Lsgg. aus. Meist bei 100° beständig, bei welcher Temp. die wasserhaltigen nur H_2O, teilweise oder völlig, verlieren. Daß einige Metalle keine Platonitrite bilden können, liegt an der Neigung ihrer Lsgg., unter Entbindung von N_2O_3 in beständigere Zers.-Prodd. überzugehen, indem nach $2Pt(O.NO : NO.O.R)_2 = O(Pt.NO : NO.O.R)_2$ [im Original irrtümlicher Weise $O(O.NO : NO.O.R)_2] + 2R.O.NO. + N_2O_3$ sich Nitrit, N_2O_3 und Diplatonitrit (bzw. diplatonitrosylsaure Salze [vgl. bei der Säure]) bilden. NILSON [I].

a²) *Platininitrit.* — Eine mit KNO_2 versetzte Lsg. von $PtCl_4$ läßt nach Versetzen mit KNO_2 Platininitrit fallen, wenn die Lsg. verd. genug ist, um das zuerst gebildete K_2PtCl_6 in Lsg. zu halten. A. JOLY u. E. LEIDIÉ (*Compt. rend.* **112**, (1891) 1259).

b) *Platinioxyd-Platonitrit.* $3PtO_2,Pt(NO_3)_2,5H_2O$. — Man verdunstet die Lsg. von PtO_2,xH_2O in konz. HNO_3. — Rötlich. Unl. in W. — Gef. 69.26% Pt, 10.96 NO_3, 9.55 H_2O (ber. 69.57, 10.96, 9.55). E. PROST (*Bull. Acad. Belg.* [3] **11**, (1886) 414; *Bull. soc. chim.* [2] **46**, (1886) 157).

c) *Platinnitrate.* c¹) *Platonitrat* (?). — PtO,xH_2O löst sich in verd. HNO_3 mit grünbrauner Farbe, die beim Abdampfen bis zur Trockne fast schwarz wird. Die Lsg. enthält jedoch auch Platininitrat, in um so größerer Menge, je mehr die Säure vorherrscht. BERZELIUS.

c²) *Platininitrate.* *α) Basisch. Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Nach dreistündiger Elektrolyse (0.1 Amp. und 4 Volt) von Platininitrat in salpetersaurer Lsg. erhält man (während sich gleichzeitig kathodisch Metall abscheidet) an der Platinanode (10 qcm) geringe Mengen eines ockergelben Beschlags, der ll. in HCl und H_2SO_3, unl. in verd. HNO_3 und H_2SO_4 ist, auf Lackmus (auch nach dem Auskochen) sauer reagiert und beim Trocknen braun wird. Bei Anwendung eines Tonzellen-Diaphragmas findet sich fast das gesamte Pt als derselbe gelbe Nd. am Boden der Zelle mit den gleichen Eigenschaften vor, die (zusammen mit den Analysen) ihn als basisches Nitrat erkennen lassen. Dieses oder nitrathaltiges Hydroxyd ist wahrscheinlich durch einfache Hydrolyse des Nitrats infolge hydrolytischer Zers. der HNO_3 entstanden. Die Analysen ergaben:

% H_2O	18.9	18.6	17.2	18.4	10.8*)	11.2*)
% O	15.7	15.6	18.8	17.1	18.1*)	19.0*)

Die mit *) bezeichneten Werte von einem bei 100° getrockneten Prod. Ber. wird für $Pt(OH)_4$ 13.77% H_2O, für PtO_2 14.13 O. L. WÖHLER (*Die pseudokatalyt. Sauerstoffaktiv. des Pt, Habilitationsschrift, Karlsruhe* **1901**, 83).

β) Normal. $[Pt(NO_3)_4]$. — 1. Man löst PtO_2,xH_2O in HNO_3. — BERZELIUS. — 2. Man zers. $Pt(SO_4)_2$ durch $Ba(NO_3)_2$ und filtriert. BERZELIUS. —

3. Man fügt zu H_2PtCl_6 so lange KNO_3, wie sich K_2PtCl_6 absetzt. $3H_2PtCl_6 + 4KNO_3 = 2K_2PtCl_6 + Pt(NO_3)_4 + 6HCl$. BERZELIUS. Dieser Verlauf der Rk. erscheint fraglich. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Hdb.*, 6. *Aufl.*, III, 1089). Die abgegossene dunkelbraune Fl. hinterläßt beim Abdampfen eine honigdicke M., die nach stärkerem Erhitzen sich in W. unter Zurücklassen eines basischen Salzes nur teilweise löst. BERZELIUS.

D². *Mit Ammoniak und mit Ammoniumsalzen.* a) *Platinnitrit-Ammoniake.* a¹) *Platonitrit-Ammoniake.* $Pt(NO_2)_2,xNH_3$. α) *Mit 1 Mol. NH_3.* — S. trans-$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2],Pt(NO_2)_2$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

β) *Mit 2 Mol. NH_3.* — S. $[Pt(NH_3)_4]Pt(NO_2)_4$ bei den Tetramminplatosalzen und trans- und cis-$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

γ) *Mit 4 Mol. NH_3 und 2 Mol. H_2O.* — S. $[Pt(NH_3)_4](NO_2)_2,2H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

a²) *Platininitrit-Ammoniak. Basisch.* $Pt(OH)_2(NO_2)_2,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)_2](NO_2)_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

b) *Platininitritnitrat-Ammoniak.* $Pt(NO_2)_2(NO_3)_2,xNH_3$. α) *Mit 2 Mol. NH_3.* — S. $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2(NO_3)_2]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit 4 Mol. NH_3.* — S. $[Pt(NH_3)_4(NO_2)_2](NO_3)_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

c) *Platinnitrate-Ammoniake.* c¹) *Platinsubnitrat-Ammoniak.* $PtNO_3,2NH_3$.— S. $Pt_2(NH_3)_4(NO_3)_2$ bei den Platiaken unbekannter Natur.

c²) *Platonitrat-Ammoniake.* $Pt(NO_3)_2,xNH_3$. α) *Mit 2 Mol. NH_3.* — S. trans- und cis-$[Pt(NH_3)_2(NO_3)_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

β) *Mit 3 Mol. NH_3 und 1 Mol. H_2O.* — S. $[Pt(NH_3)_3(NO_3)]NO_3,H_2O$ bei den Triamminplatosalzen (Platiaken).

γ) *Mit 4 Mol. NH_3.* — S. $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

c³) *Platoplatininitrat-Ammoniake.* α) *Von basischem Salz.* $Pt(OH)(NO_3)_2,4NH_3$. *Wasserfrei* und *mit H_2O.* — S. $[(NH_3)_3(OH)Pt(NH_2)_2Pt(OH)(NH_3)_3](NO_3)_4$ bei den mehrkernigen Platiaken. [Dort mit 1 At. H weniger.]

β) *Von normalem Salz.* $Pt(NO_3)_3,4NH_3,2H_2O$. — S. $[(NH_3)_3(NO_3)Pt(NH_2)_2Pt(NO_3)(NH_3)_3](NO_3)_4,4H_2O$ bei den mehrkernigen Platiaken. [Dort mit 1 At. H weniger.]

c⁴) *Platininitrate-Ammoniake.* α) *Von basischem Salz.* α¹) $Pt(OH)_3NO_3,2NH_3$. S. $[Pt(NH_3)_2(OH)_3(NO_3)]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

α²) $Pt(OH)_2(NO_3)_2,xNH_3$. 1. *Mit 2 Mol. NH_3. Wasserfrei* und *mit 2 Mol. H_2O.* — S. cis-$[Pt(NH_3)_2(OH)_2(NO_3)_2]$ und trans-$[Pt(NH_3)_2(OH)_2(NO_3)_2],2H_2O$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

2. *Mit 3 Mol. NH_3 und 1 Mol. H_2O.* — S. $[Pt(NH_3)_3(OH)_2(NO_3)]NO_3,H_2O$ bei den Triamminplatinisalzen (Platiaken).

3. *Mit 4 Mol. NH_3.* — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)_2](NO_3)_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

α³) $Pt(OH)(NO_3)_3,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)(NO_3)](NO_3)_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Von normalem Salz.* $Pt(NO_3)_4,xNH_3$. β¹) *Mit 2 Mol. NH_3.* — S. $[Pt(NH_3)_2(NO_3)_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β^2) *Mit 6 Mol. NH_3.* — S. $[Pt(NH_3)_6](NO_3)_4$ bei den Hexamminplatinisalzen (Platiaken).

d) *Saures Nitrosoplatonitrat-Ammoniak.* $NO.Pt(NO_3)_2.HNO_3,4NH_3$. — S. $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2,NO,HNO_3$ bei den Platiaken unbekannter Natur.

e) *Ammoniumplatonitrit.* $(NH_4)_2Pt(NO_2)_4$. *α) Wasserfrei.* — Aus γ) in der Leere über H_2SO_4. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3]; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) No. 7, 24; *J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 249).

β) *Mit 1 Mol. H_2O* [?]. — Man verdunstet die durch Zers. von Silberplatonitrit mit NH_4Cl erhaltene vom AgCl abfiltrierte Lsg. in der Leere und trocknet über KOH. [Dabei wurde 1 Mol. H_2O verloren, da das Salz mit 2 Mol. H_2O kristallisiert [siehe γ)]. NILSON.] — Blaßgelbe luftbeständige Prismen. Zers. beginnt bei 60° bis 70°. Ll. in W. Die neutral reagierende Lsg. entwickelt beim Kochen NO. LANG (*J. prakt. Chem.* **83**, (1861) 420).

γ) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Man reibt äq. Mengen NH_4Cl und $Ag_2Pt(NO_2)_4$ mit wenig W. zusammen, verdampft die Lsg. unter dem Recipienten der Luftpumpe und preßt ab. — Farblose oder schwach gelbe glänzende sechsseitige gewöhnlich tafelförmige Prismen. NILSON. Rhombisch. a : b : c = 0.4910 : 1 : 0.9094. Sechsseitige Prismen von m{110} und b{010}, am Ende c{001}, schmal: q{011} u. o{112}. Oft auch tafelig nach b. (010) : (110) = *63° 51'; (011) : (010) = *27° 43'; (112) : (110) = 44° 6'; (112) : (11̄2) = 36° 54'; (112) : (011) = 43° 18'. Unvollkommen spaltbar nach {010}. TOPSÖE (*Z. Kryst.* **4**, (1880) 470). Wahrscheinlich pseudorhombische, lamellare Zwillingsaggregate und daher winkelanalog mit dem Rb-Salz. Nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 30). An der Luft beständig. Wird bei gelindestem Erhitzen über freier Flamme explosionsartig heftig und unter Feuererscheinung zers., unter Hinterlassung eines schwammigen sehr voluminösen Rückstands. Zwl. in k. Wasser. NILSON.

β)	Berechnet	LANG. Gefunden
$(NH_4)_2O$	11.93	11.38
PtO	49.08	48.78
H_2O	4.13	4.04

γ)			NILSON.	
$2NH_4$	36	7.93		
Pt	198	43.61	43.26	
$4NO_2$	184	40.53		
$2H_2O$	36	7.93		7.97
$(NH_4)_2Pt(NO_2)_4,2H_2O$	454	100.00		

D[3]. *Mit Hydroxylamin.* a) $Pt(NO_3)_2,4NH_2OH$. — S. $[Pt(NH_2OH)_4](NO_3)_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) $Pt(NO_3)_2,2NH_3,2NH_2OH$. — S. $[Pt(NH_3)_2(NH_2OH)_2](NO_3)_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

Platin und Schwefel.

Uebersicht: I. Platin und Schwefel allein, S. 268. — II. Platin, Schwefel und Wasserstoff, S. 273. — III. Platin, Schwefel und Sauerstoff, S. 274. — IV. Platin, Schwefel und Stickstoff, S. 279.

I. Platin und Schwefel allein. Platinsulfide. A. *Allgemeines.* — Die Affinität des S zum Pt ist ganz unbedeutend. A. ORLOWSKY (*J. russ. phys. Ges.* **13**, 547; *Ber.* **14**, 2823; *J. B.* **1881**, 24; *C.-B.* **1882**, 145). Eine schwarzbräunliche Anlauffarbe infolge der B. eines Platinsulfids beobachtete an Platinelektroden in sd. Schwefel A. WIGAND (*Ber. d. physik. Ges.* **6**, (1908) 498).

B. *Platosulfid.* PtS. — Bildet sich in geringer Menge bei Einw. von gasförmigem S auf Pt bei 950° bis 1240°, G. PREUNER (*Z. anorg. Chem.* **55**, (1907) 82), in oberflächlicher Schicht beim Leiten von SO_2 in der Hitze

über Pt, J. Uhl (*Ber.* **23**, (1890) 2512), bei der Berührung von Pt mit H_2S oder $(NH_4)_2S$, da sich das Pt danach nicht mehr amalgamieren läßt, außer wenn es zuvor mit H_2CrO_4 behandelt wird. W. Skey (*Chem. N.* 22, 282; *C.-B.* **1871**, 99). — 1. Man erhitzt Platinschwamm mit gleich viel S in einer luftleeren Glasröhre bis fast auf Rotglut. E. Davy. Konnte als geschm. König nicht erhalten werden: Beim Erhitzen von Platinpulver mit S unter Borax bildet sich eine dunkelbraune Schlacke, die bei Zusatz von viel S das ganze Metall aufzunehmen scheint und beim Lösen in h. W. ein dunkles schweres Pulver zurückläßt. Auch unter Glaspulver im verschlossenen Tiegel lassen sich Pt und S nicht zusammenschmelzen. Vielmehr hinterbleibt dabei stets reines stark zusammengesintertes Pt, indem das Pt sich wohl zuerst mit dem S verbindet, dadurch zu schm. beginnt und den S beim stärkeren Erhitzen wieder abgibt. Fr. Roessler (*Synthese einiger Erzmineralien und analoger Metallverbb. durch Auflösen und Kristallisierenlassen derselben in geschm. Metallen, Dissert., Berlin* **1895**; *Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 59). — 2. Man schm. Pt mit dem zehnfachen Gew. Pyrit und dem eigenen Gew. Borax bei Rotglut und befreit von Beimengungen durch Behandeln mit W. und zuerst k., dann h. konz. HCl. H. Sainte-Claire Deville u. H. Debray (*Compt. rend.* **89**, (1879) 590). — 3. Man erhitzt Pt_5S_6 in CO_2. R. Schneider (*Pogg.* **148**, (1873) 625; *J. prakt. Chem.* [2] **7**, (1873) 227). — 4. Man glüht das Oxysulfid [S. 274] im Platintiegel, bis es sich unter starkem Zischen entzündet, läßt den gut zugedeckten Tiegel erkalten, kocht den Rückstand mit Königswasser, um das etwa noch vorhandene PtS_2 zu entfernen, wäscht und trocknet in der Leere. Böttger (*J. prakt. Chem.* **3**, (1834) 274). — 5. Man glüht $(NH_4)_2PtCl_6$ mit der doppelten Menge S in einem verschlossenen Tiegel (α) oder erhitzt es mit der gleichen Menge S und Na_2CO_3 und entzieht dem Prod. das gebildete Na_2S durch W. (β). Vauquelin (*Ann. Chim. Phys.* 5, (1817) 261; *Schw.* **20**, (1817) 394). So erhält man Pt_5S_6 [s. dieses], auf das auch Vauquelin's Analysen gut passen. Schneider (*a. a. O.*, 224). — 6. Man zers. $PtCl_2$ durch ein Alkalisulfid. Berzelius. — 7. Man kocht die Lsg. von $PtCl_4$ mit wenig überschüssigem $Na_2S_2O_3$, bis die Fl. tief braunrot geworden ist, verd. sehr stark mit W., versetzt mit HCl und erwärmt einige Stunden oder Tage fast auf 100°, bis sämtliches SO_2 entwichen ist. Die Fl. ist farblos, das gebildete PtS grau, mit S gemengt, aber sehr leicht auszuwaschen. Knop (*C.-B.* **1859**, 17). Die B. von PtS aus K_2PtCl_6 [Näheres bei diesem] und $Na_2S_2O_3$ gab auch Himly (*Ann.* **43**, (1842) 152) an; s. a. Vohl (*Ann.* **96**, (1855) 237).

Nach (1) blaugraues mattes, beim Reiben Metallglanz annehmendes, die Elektrizität nicht leitendes Pulver. D. 6.2. Davy. Nach (2) graue kristallinische Nadeln. Deville u. Debray. Nach (4) blauschwarz, sandig, D. 8.847. Böttger. Nach (5, α) schwarzes glänzendes Pulver, nach (5, β) schwarze feine glänzende Nadeln. Vauquelin. Luftbeständig. Davy. Zeigt beim Glühen in verschlossenen Gefäßen eine Art von Fluß. Vauquelin. Hinterläßt beim Glühen an der Luft Metall. Davy. Erglüht in H schon bei 19° und wird unter B. von H_2S zu Platinschwamm reduziert. Böttger. Gibt mit Ozon freie H_2SO_4. Mailfert (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1186). Glühen mit Zinkfeile oder $KClO_3$ zers., Davy, ebenso schm. KNO_3. Böttger. W. greift nicht an, Mineralsäuren selbst in der Siedehitze kaum. Davy. Weder sd. KOH noch sd. Königswasser zers., Böttger; letzteres selbst in konz. Zustand nicht. Deville u. Debray. Wirkt auf A. an der Luft ähnlich wie Platinmohr, aber viel schwächer. Böttger. Fast unl. bis l. in Sulfiden, je nach dem physikalischen Zustand, in dem es sich befindet oder der Art des Sulfids. [Näheres im Hinblick auf die Analyse s. im Original.] J. Ribau (*Compt. rend.* **85**, (1877) 283; *Bull. soc. chim.* [2] **28**, (1877) 244).

				E. Davy. nach (1)	Schneider. (3)	Böttger. (4)	Vauquelin. (5, α)	(5, β)
Pt	198	86.09		84	85.95	85.51	84.5	83.5
S	32	13.91		16		14.49	15.5	16.5
PtS	230	100.00		100		100.00	100.0	100.0

C. *Platoplatinisulfide.* a) Pt_5S_6. *Bzw.* $[PtS]_4PtS_2$. *Tetraplatinsulfoplatinat.* — Man schm. nach Vauquelin [s. bei B.] gleiche Teile $(NH_4)_2PtCl_6$, S und Na_2CO_3 (1), oder auf 1 T. $(NH_4)_2PtCl_6$ je $1^1/_2$ T. S und Na_2CO_3 (2) zusammen, entzieht der erkalteten Schmelze durch W. das Na_2S und trocknet in der Leere über H_2SO_4 oder durch Erwärmen in CO_2. — Pulver von dunkelstahlgrauen zarten lebhaft metallglänzenden wahrscheinlich rhombischen Nädelchen. Trocken an trockner Luft unveränderlich. Feuchtes nimmt beim Trocknen auf dem Wasserbad O auf und enthält dann freies SO_3. Verliert beim Erhitzen in CO_2 auf Rotglut $^1/_6$ des S und hinterläßt PtS (gef 85.95 % Pt, ber. 86.1). Beim starken Erhitzen an der Luft leicht und vollständig zers. unter Entw. von SO_2 und SO_3 und Hinterlassung von Platinschwamm. H reduziert in der Kälte und beim mäßigen Erwärmen nicht, erst beim stärkeren Erhitzen vollständig. Sd. HCl und HNO_3 greifen fast nicht, sd. Königswasser sehr träge an. Schm. KNO_3 zers. leicht und vollständig. Schneider (*a. a. O.*, 224).

				Schneider. nach (1)	(2)	
5Pt	987	83.72		83.8	83.84	83.65
6S	192	16.28		16.2	16.16	16.35
Pt_5S_6	1179	100.00		100.0	100.00	100.00

b) Pt_2S_3. *Platinsesquisulfid.* (*Wasserhaltig.*) — Die Verb. läßt sich auch als Platinsulfoplatinat, $[PtS]PtS_2$ auffassen. Schneider (*Pogg.* **149**, (1873) 382 [II]). — 1. Durch freiwillige Oxydation von $H_2S,3PtS,PtS_2$. Schneider (*Pogg.* **138**, 607; *J. B.* **1869**, 203 [I]). — 2. Man versetzt frisch bereitetes völlig ausgewaschenes und unter luftfreiem W. befindliches Dinatriumplatinsulfoplatinat mit überschüssiger verd. Lsg. von Na_2PtCl_6, läßt die schwarzgrau gewordenen Nadeln etwa eine Stunde unter zeitweiligem Umrühren mit der Platinlösung in Berührung, wäscht zunächst durch Dekantieren, zuletzt auf dem Filter völlig aus, preßt zwischen Papier ab und trocknet bei gelinder Wärme unter Fernhaltung des O der Luft, am besten in trocknem CO_2. Beim Erwärmen der noch feuchten Kristalle auf dem Wasserbade nehmen sie durch B. von etwas freier H_2SO_4 schnell saure Rk. an, wodurch ein weiteres völliges Austrocknen unmöglich gemacht wird. Schneider (II). — Nach (1) stahlgraues Kristallpulver, D. 5.52. Schneider (I). Nach (2) schwarzgraue schwach glänzende nadelförmige, zum Teil etwas platt gedrückte Kriställchen von der Form des Dinatriumsulfoplatinats. Zieht in feuchtem Zustand aus der Luft O an. Schneider (II). Enthält bei 120° noch etwa 5 % H_2O. Beim stärkeren Erhitzen gibt es plötzlich unter Aufschwellen und zuweilen unter sprühender Bewegung das W. ab, ohne weiter zers. zu werden. Schneider (I). Das völlig trockne gibt beim Erhitzen im Glasröhrchen ein Sublimat von S unter Hinterlassung von schwammigem Platin. Schneider (II). Beim Erhitzen unter Luftzutritt verglimmt die Verb. wie Zunder, indem sie anfangs SO_2, später dicke Dämpfe von SO_3 ausstößt und endlich reinen Platinschwamm hinterläßt. Erwärmen in H reduziert leicht. Sd. HCl und HNO_3 greifen nicht, sd. Königswasser träge an. Schneider (I; II).

			nach		Schneider. (1)		(2)
2Pt	396	80.49		80.20	80.04	79.86	79.67
3S	96	19.51				20.14	19.04
Pt_2S_3	492	100.00					98.71

Die Analysen beziehen sich auf die bei 120° getrocknete Verb. Schneider.

D. *Platinisulfid.* PtS_2. a) *Gewöhnliches.* — 1. Man erhitzt 3 T. $(NH_4)_2PtCl_6$ mit 2 T. S in einer mit Hg gesperrten Glasretorte bis auf Dunkelglut und unterbricht, bald nachdem die Gas-Entw. aufgehört hat. E. Davy. Böttger (*J. prakt. Chem.* **3**, (1834) 267) vermutet, wegen zu kurzen Erhitzens sei freier S beigemengt geblieben. — 2. Man fällt Pt''''-Salze durch H_2S oder Alkalisulfid. [Aeltere Angabe.] Entweder leitet man H_2S durch wss. Na_2PtCl_6 oder tropft $PtCl_4$-Lsg. in Alkalisulfid-Lsg., da H_2S mit $PtCl_4$ einen chlorhaltigen beim Erhitzen verpuffenden Nd. gibt. Man wäscht den Nd. mit sd. W. und trocknet in der Leere. Berzelius. Man leitet H_2S durch eine 3%ige 90° w. Lsg. von H_2PtCl_6, wäscht in H_2S-Atm. und saugt in N-Atm. bei 70° bis 80° bis zur Konstanz des Gew. ab (α). [Ausbeute quantitativ.] Arbeitet man bei 15° bis 18°, so ist die Fällung des Pt nicht mehr quantitativ, denn die Fl. bleibt stets rot gefärbt, und es bildet sich auch nicht mehr direkt PtS_2, vielmehr erst nach dem Erhitzen des Nd. auf 200° unter Entw. von H_2S (β). Der primär gebildete sehr leicht zers. Nd. dürfte $Pt(SH)_4$ [S. 273] sein. U. Antony u. A. Lucchesi (*Gazz. chim. ital.* **26**, (1896) I, 213, 215). — 3. Man mischt die Lsg. von 1 T. trocknem H_2PtCl_6 in 4 T. abs. A. mit 5 T. CS_2 in einer weithalsigen, zu 2/3 mit dem Gemisch gefüllten starken Flasche, stellt die Flasche nach gutem Verschließen und Schütteln an einen schattigen Ort von mittlerer Temp., schüttelt nach 24 Stunden, wenn das Gemisch sich schwarzbraun gefärbt hat, nochmals, läßt 8 Tage stehen, wonach es zu einer schwarzen Gallerte von äth. Geruch erstarrt ist, wäscht 2 mal mit 80%ig. A., um den CS_2 zu entfernen, reibt schnell zu Brei, kocht diesen in einer Abdampfschale unter beständigem Umrühren mit viel W., wobei sich ein mit blauer Flamme entzündliches Gas entwickelt, wäscht die M. auf dem Filter mit W., bis das Filtrat eine Ag-Lsg. nicht mehr trübt, befreit das Filter mit seinem Inhalte durch Drücken zwischen Fließpapier schnell vom meisten W. und trocknet schnell in der Leere über H_2SO_4 bei 125°. Böttger. — 4. $2Na_2S,2PtS,PtS_2$ [s. dieses] wird an der Luft schnell schwarzbraun und gibt an W. allmählich das gesamte Na als Na_2CO_3 ab, ohne daß sich H_2S entwickelt. Der Rückstand ist nach dem Waschen mit salzsaurem W. reines PtS_2. Schneider (I, 621; 203). — 5. Behandelt man das Na-Salz schnell mit stark verd. HCl, so bildet sich zuerst $2H_2S,2PtS.PtS_2$ [S. 273], das sich an der Luft sofort schwärzt und unter B. von W. in PtS_2 verwandelt. Man trocknet durch vorsichtiges Erhitzen in CO_2. Schneider.

Nach (1) dunkelstahlgraues, oft zusammenhängendes, unschmelzbares, die Elektrizität nicht leitendes Pulver, D. etwa 3.5. Davy. Nach (2) dunkelbraun, nach dem Trocknen schwarz, Berzelius; schwarz und glänzend, L. R. von Fellenberg (*Pogg.* **50**, (1840) 70). Nach (3) schwarzgraues sandig anzufühlendes die Elektrizität gut leitendes Pulver mit glänzenden Punkten, D. 7.224. Böttger. Nach (5) dunkelstahlgraue Nadeln von der Gestalt der ursprünglichen Na-Verb., D. 5.27. Schneider. Ueber PtS_2 als Kathode s. W. Skey (*Trans. New Zealand Inst.* **3**, (1870) 225; *Chem. N.* **23**, (1871) 291). Oxydiert sich leicht an der Luft. E. Pollacci (*Monit. scient.* [4] **22**, (1908) I, 374). Das nach (1) erhaltene hinterläßt beim Glühen an der Luft Metall. E. Davy. Verliert nach (2) bei anfangender Glühhitze 1 At. S und hinterläßt PtS. Berzelius. Die Zers. beginnt schon bei 225° bis 250°. Böttger. Verglimmt

nach (5) beim Erhitzen an der Luft wie Zunder unter Entw. von SO_2 und SO_3, und hinterläßt Platinschwamm. SCHNEIDER. Zers. sich nach (1) beim Schmelzen mit $KClO_3$, beim Erhitzen mit Zn oder beim Schm. mit KOH. DAVY. Wird nach (3) zers. durch Schm. mit KOH, $KClO_3$ oder KNO_3; doch ist zur völligen Zers. wiederholtes Glühen nötig. BÖTTGER. Chlorgas zersetzt nach (1) u. (2) erhaltenes erst bei anfangendem Glühen in Chlorschwefel und Platin. FELLENBERG. K zers. das nach (3) dargestellte Prod. bei gewöhnlicher Temp. beim Zusammenkneten unter heftiger Feuerentwicklung; Na wirkt erst beim Erwärmen ein. BÖTTGER. — Von den Säuren greift nur erhitztes Königswasser die nach (1) gewonnene Verb. wenig an. DAVY. Nach (2) bereitetes ist nicht in HCl. aber in selbst schwacher HNO_3 in der Hitze löslich. BARFOED (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1076) Rauchende HNO_3 und vorzüglich sd. Königswasser zers. und löst das Prod. nach (3) langsam, aber vollständig. BÖTTGER. Nach (5) wird es von einfacher Säure nicht, von Königswasser nur träge angegriffen. SCHNEIDER. — Das nach (2) bereitete feuchte bildet an der Luft H_2SO_4. BERZELIUS. Aehnlich verhält sich das Prod. nach (3), BÖTTGER, und nach (5) bei 100° bis 120°. SCHNEIDER. — Unl. in NH_4- oder Alkalimono- oder polysulfiden. [Näheres im Hinblick auf die Analyse im Original.] J. RIBAU (*Bull. soc. chim.* [2] 28, (1877) 244; *Compt. rend.* 85, (1877) 283). Die nach (2) bereitete Verb. löst sich in wss. Alkalisulfiden völlig, in -hydroxyden unter Abscheidung von Pt und B. von Alkalithiosulfat. BERZELIUS. — Keine zers. Wrkg. auf das Prod. nach (1) äußern: Luft bei gewöhnlicher Temp., W. [auch sd. W. nicht, P. DE CLERMONT u. FROMMEL (*Ann. Chim. Phys.* [5] 18, (1879) 203)] und die einfachen Säuren, E. DAVY; auch die Lsgg. von NH_4-Salzen beim Kochen nicht. DE CLERMONT (*Compt. rend.* 88, (1879) 972; *Bull. soc. chim.* [2] 31, (1879) 483; *Ber.* 12, (1879) 2092). Auf nach (3) dargestelltes wirken nicht zers.: H bei gewöhnlicher Temp., sd. konz. HCl oder H_2SO_4, sowie HNO_3 (D. 1.2), sd. wss. NH_3, KOH, Na_2CO_3 und $(NH_4)_2S$. BÖTTGER. Wird durch wss. SO_2 nicht verändert. A. GUEROUT (*Compt. rend.* 75, 1276; *J. B.* 1872, 176). Reduziert $AuCl_3$. W. SKEY (*Chem. N.* 23, (1871) 232).

				E. DAVY.	FELLENBERG.		VAUQUELIN.
			nach	(1)	(1)	(2)	(2)
Pt	198	75.57		72	75.31	74.63	77
2S	64	24.43		28	24.69	25.37	23
PtS_2	262	100.00		100	100.00	100.00	100

	ANTONY u. LUCCHESI.		BÖTTGER.	SCHNEIDER.	
nach	(2, α)	(2, β)	(3)	(4)	(5)
Pt	75.26	75.27	75.11	75.25	75.38
2S	24.73		24.89		24.55
PtS_2	99.99		100.00		99.93

b) *Kolloides.* — 1. Bildet sich beim Einleiten von H_2S in eine verd. (3%ig.) Lsg. von H_2PtCl_6 oder Na_2PtCl_6 bei 15° bis 18°, indem es mit dunkelroter Farbe in kolloider Lsg. bleibt, durch HCl und Alkalichloride aber unter Entfärbung der Fl. ausgefällt wird. U. ANTONY u. A. LUCCHESI (*Gazz. chim. ital.* 26, (1896) I, 216). — 2. Man fällt PtS_2 aus einer so verd. Lsg. eines Platinsalzes mit H_2S, daß man die Fl. zur Entfernung der fremden Beimengungen dialysieren kann. — Rotbraune Lsg., die bei sehr stark verd. Lsgg. sich sehr lange hält, selbst ohne daß man die fremden Beimengungen durch Dialyse zu entfernen braucht. Doch darf man nicht filtrieren. C. WINSSINGER (*Bull. Acad. Belg.* [3] 15, (1888) 390; *Bull. soc. chim.* [2] 49, (1888) 455). — 3. Man erwärmt sehr verd. $PtCl_4$-Lsg. (50 ccm einer 1:1000 wss. Lsg. mit W. auf 200 ccm gebracht) auf 50° bis 60°, leitet in die h. neutrale Fl. kurze Zeit H_2S ein und dialysiert das erhaltene Sulfidhydrosol zur Befreiung von vorhandenen Elektrolyten. Im Außenwasser läßt sich Pt

nicht mehr nachweisen. — Tiefbraune in dichten Schichten schwarze sehr beständige Lsg. Nach sechsmonatigem Stehen an der Luft läßt sich nur eine ganz geringe Ausscheidung beobachten. $BaSO_4$ und Tierkohle fällen. Läßt sich ohne Sedimentation zum Kochen erhitzen, bis die Fl. größere Konz. angenommen hat. HCl fällt sofort. G. HOFMEIER (*Ueb. anorg. Kryptoide u. Kolloide, Dissert., Erlangen* **1904**, 64). — 4. Auf das Entstehen von kolloidem PtS_2 bei Zusatz von gelbem $(NH_4)_2S$ zu $PtCl_4$-Lsg. bezieht sich die Angabe von HEYER (*Crells Ann.* **1785**, II), daß letzteres dabei fleischfarbig werde. THE SVEDBERG (*Die Methoden z. Herstell. kolloid. Lsgg. anorgan. Stoffe, Dresden* **1909**, 289). — 5. Zur Darst. von „kryptoidem" [Näheres (Klassifikation) im Original] PtS_2 versetzt man 50 ccm einer 1:1000 $PtCl_4$-Lsg. mit 50 ccm einer 1 %ig. Gummiarabicum-Lsg., verd. mit W. auf 200 ccm, erwärmt auf 50° bis 60°, leitet kurze Zeit H_2S ein, kocht zur Verjagung des etwa vorhandenen H_2S und dialysiert im Pergamentpapierschlauch. Im Diffusat läßt sich Metall nicht mehr nachweisen. — Im durchfallenden Licht braune bis braunrote, im auffallenden dunkelgraue, petroleumartig schimmernde Fl.; in dicken Schichten schwarz. Läßt sich ziemlich stark konzentrieren. Die im Vakuumexsikkator über konz. H_2SO_4 eingetrocknete Fl. löst sich in w. W. wieder vollständig. Verhalten im übrigen wie bei dem Prod. nach (3). HOFMEIER (*Dissert.*, 65).

II. Platin, Schwefel und Wasserstoff. A. *Platoplatinisulfhydrate.* — a) $3PtS,PtS_2,H_2S$. — Verd. HCl entzieht dem $K_2S,3PtS,PtS_2$ bei längerer Einw. in der Wärme das gesamte K ohne jede Entw. von H_2S. — Oxydiert sich sehr leicht an der Luft zu W. und Pt_2S_3. R. SCHNEIDER (*Pogg.* **138**, 604; *J. B.* **1869**, 201 [I]).

b) $PtS,2PtS_2,H_2S$. *Bzw. Wasserstoffplatodisulfoplatinat.* $(H_2PtS_2)2PtS_2$. — [Vgl. $(Na_2S,PtS)2PtS_2$.] — Bildet sich, wenn man zu in W. suspendiertem $(Na_2S,PtS)2PtS_2$ wenig HCl gibt. — Wenig dunkler und etwas dichter flockig als die Na-Verb. Sehr unbeständig; wird an der Luft sofort schwarz und zers. mit Hinterlassung von PtS_2. R. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **48**, (1893) 419).

c) $2PtS,PtS_2,2H_2S$. — Wird schon in der Kälte wie a), aber aus $2Na_2S.2PtS,PtS_2$ erhalten. — Rotbraune Pseudomorphosen nach dem Na-Salz. Nur unter der Fl. haltbar; oxydiert sich an der Luft äußerst schnell zu PtS_2. SCHNEIDER (I, 618; 203).

B. *Platinisulfhydrate.* PtS_2,xH_2S. a) *Von fraglicher Zusammensetzung.* — 1. Beim Leiten von H_2S durch das aus Lsgg. von $Pt^{....}$-Salzen nach BERZELIUS gefällte PtS_2 färbt es sich infolge der Aufnahme von H_2S braun, verliert H_2S aber wieder an der Luft und wird schwarz. BERZELIUS. — 2. Der hellbraune Nd., der oft mit dem durch Fällen einer h. Lsg. von K_2PtCl_6 mit H_2S erhaltenen dunkelbraunen PtS_2 gemengt ist, besteht aus einer lockeren Verb. von PtS_2 mit H_2S, der durch h. W. der H_2S entzogen wird. E. VON MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 4).

b) PtS_2,H_2S. *Bzw.* H_2PtS_3. *Platinhydropolysulfid.* — Man sättigt abs. alkoh. $PtCl_4$-Lsg. mit trocknem H_2S. — Dunkler Nd., der sich durch CS_2 von beigemengtem S befreien läßt. – Die Analysen [die nicht angegeben sind] stimmen nur sehr annähernd auf obige Formel. K. A. HOFMANN u. F. HÖCHTLEN (*Ber.* **37**, (1904) 246).

c) $PtS_2,2H_2S$. *Bzw.* $Pt(SH)_4$. — Diese Verb. ist es, deren B. beim Fällen von verd. Lsgg. von H_2PtCl_6 durch H_2S bei gewöhnlicher Temp. zuerst erfolgt, die sich aber dann gleich wieder zers. Es werden nämlich gelbe und braune Prodd. erhalten, von denen das erste vielleicht, das zweite bestimmt

Zers.-Prodd. des $Pt(SH)_4$ darstellen. So enthält der bei 70° bis 80° getrocknete Nd. 66 % Pt (ber. für $Pt(SH)_4$ 59.5, für $PtS(SH)_2$ 66.47). U. ANTONY u. A. LUCCHESI (*Gazz. chim. ital.* 26, (1896) I, 216).

III. Platin, Schwefel und Sauerstoff. A. *Platinoxysulfide. Platinsulfoxyde. Oxydiertes Schwefelplatin.* a) *Von fraglicher Zusammensetzung.* — Setzt man das durch Fällen von $Pt^{····}$-Lsgg. mit H_2S nach BERZELIUS erhaltene noch feuchte PtS_2 der Luft aus, so entsteht in ihm viel H_2SO_4. BERZELIUS. Diese M. [in der viel freies Pt anzunehmen ist, JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. *Aufl.*, III, 1076)] zeigt ähnliche Wrkg. wie anderer Platinmohr. DÖBEREINER (*Schw.* 38, (1823) 321). — Trocknet man das nach (3) dargestellte PtS_2 statt in der Leere in einer Schale bei 50° bis 62° unter Umrühren an der Luft, bis es sich in Staub verwandelt hat, und dann in einer kleinen Retorte bei 100°, so erhält man ein samtschwarzes Pulver mit wenigen hellen Punkten, von der ungefähren D. 6.28, mit 60.22 % Pt, von sehr saurem Geschmack, das an W. viel H_2SO_4 abtritt. Es entzündet sich im offenen Tiegel bei 250° mit Zischen und dunkelvioletter Flamme, und glüht dann fort unter B. von SO_2. Läßt man in der Luft über 25° H darauf wirken, so wird es warm, oft unter Knistern glühend, entwickelt H_2S und hinterläßt Platinschwamm. BÖTTGER. (*J. prakt. Chem.* 3, (1834) 267).

b) $PtOS.xH_2O$. *α) Allgemeines.* — Die als „oxydiertes Schwefelplatin“ bezeichnete Verb. [Theoretisches über die Bildungsweise s. im Original, S. 14] ist ein verschieden zusammengesetztes Hydrat des für sich nicht existenzfähigen Platinsulfoxyds PtOS. Es bildet sich entweder $PtS(OH)_2$, das normale Hydrat, oder es entsteht aus diesem $(PtS)_2O(OH)_2$. VON MEYER (*a. a. O.*, 7).

β) Mit $^1/_2$ *Mol.* H_2O. *Bzw.* $(PtS)_2O(OH)_2$. — Man wäscht den durch Fällen einer h. Lsg. von K_2PtCl_6 (α) oder möglichst neutralem $PtCl_4$ (β) mit H_2S erhaltenen dunkelbraunen Nd. so lange durch Dekantieren mit h. W., bis im Filtrat kein Cl mehr nachweisbar ist, setzt die auf dem Wasserbad eingetrocknete M. unter häufigem Umrühren abwechselnd bei gewöhnlicher Temp. und zwischen 70° und 100° dem Einfluß der Luft aus, (bei (α) 10 Tage lang), wäscht den Rückstand mit h. W., unterwirft nochmals derselben Behandlung, wäscht sorgfältig aus und trocknet bei 100° (auch bei 105° bzw. 110°), am besten in CO_2. — Schwarzes schweres Pulver. Wird beim fortgesetzten Erwärmen auf oder über 100° unter sehr allmählicher Oxydation teilweise, beim schnellen Erwärmen an der Luft mehr oder weniger völlig in SO_2, SO_3 und Pt zersetzt. VON MEYER (*a. a. O.*, 4). Freie Gase wirken weit lebhafter ein als Fll. oder in diesen gelöste Gase. H und CO entziehen den O unter B. von PS und H_2O bzw. H_2O und CO_2. [Quantitative Verss. im Original.] Nascierender H wirkt sehr langsam ein unter B. von H_2S. Freier O und $KMnO_4$ werden reduziert. NH_3 wird schnell unter starker Erwärmung absorbiert unter B. reichlicher Mengen H_2O. N_2O und NO reagieren nicht. H_2S bildet reichlich H_2O unter gleichzeitiger S-Abscheidung. SO_2 gibt unter Erwärmung große Mengen von SO_3, wss. SO_2 wird nur sehr langsam oxydiert. Cl oxydiert bei Ggw. von W. sofort unter B. von H_2SO_4 und HCl. Konz. wss. HCl wirkt sehr langsam ein, ohne daß Cl auftritt; nach einiger Zeit erhält man eine schwach gelbe eine geringe Menge H_2SO_4 enthaltende Lsg. $Fe^{··}$-Salze werden beim Erhitzen langsam in $Fe^{···}$-Salze übergeführt. Oxalsäure wird in wss. Lsg. in der Wärme, sowohl für sich als bei Ggw. von H_2SO_4, allmählich zu CO_2 oxydiert. A. wird unter Erwärmung zu Aldehyd und Essigsäure, Methylalkohol unter starker Erwärmung zu Formaldehyd oxydiert. Toluol wird beim Erwärmen teilweise in Benzaldehyd übergeführt. VON MEYER (*a. a. O.*, 14, 18).

		Von Meyer.									
				(α)					(β)		
Pt	77.60	77.84		77.80		77.44	76.87			89.60*)	
O	6.29		6.28	6.03	6.28				6.58		6.06*)
S	12.58				13.11			12.42			
H_2O	3.53			3.40							
$(PtS)_2O(OH)_2$	100.00										

*) Die Werte beziehen sich auf ein schon teilweise zers. Material mit beigemengtem Pt (ber. für ein Gemenge mit 53.5% Pt: 89.60% Pt, 5.86 S). Von Meyer (*a. a. O.*, 9).

γ) *Mit 1 Mol. H_2O. Bzw.* $PtS(OH)_2$. — Bildet sich wohl zuerst bei der Oxydation von PtS_2 neben dem dann entstehenden $(PtS)_2O(OH)_2$ [s. bei Darst. von β)], zers. sich aber leicht beim Trocknen an der Luft unter O-Aufnahme teilweise in SO_2, SO_3 und Pt, sodaß nach dem Auswaschen geringe wechselnde Mengen von metallischem Pt vorhanden sind. Von Meyer (*a. a. O.*, 11).

	Berechnet.	Von Meyer. Gefunden.										
			α		β	γ		δ			ε	
Pt	74.95	76.97	77.00	77.10	78.60	78.94	80.52		75.28	75.43	75.56	75.20
O	6.10				5.70							6.60
S	12.15		11.28	11.39	10.64	10.02	9.77	9.22				

Die Analysen zeigen, daß teilweise Zers. stattgefunden hat; ber. für Pt und S: (α) für ein Gemenge von 91.8% $PtS(OH)_2$(x) + 8.2 Pt(y): 77.05% und 11.11%, (β) 85.5x + 14.5y: 78.60 und 10.35, (γ) 84.0x + 16y: 79.00 and 10.16, (δ) 77.8x + 22.2y: 80.5 und 9.41. Die Zahlen bei (ε) wurden bei Glühbestimmungen von „oxydiertem Schwefelplatin" erhalten. Von Meyer (*a. a. O.*, 12).

B. *Platinsulfite.* a) *Platosulfite.* α) *Normal.* $PtSO_3$. — Die Formel $PtSO_3$ wird der Verb. von Gmelin zuerteilt, während Döbereiner die Zus. $Pt(SO_3)_2$ angibt. Wahrscheinlich hatte letzterer aber ein saures Platosulfit in Händen. Die Formel $Pt(SO_3)_2$ unterscheidet sich von der für Verb. β) nur durch 2 At. H. — In W. verteiltes PtO löst sich beim Einleiten von SO_3 langsam zu einer grünbraunen Fl., aus der Na_2CO_3 Natriumplatosulfit fällt. Litton u. Schnedermann (*Ann.* **42**, (1842) 319). Nach (3) [S. 249] dargestelltes violettes PtO ist leicht und reichlich l. in wss. H_2SO_3. Die farblose Lsg., die, wenn sie bei Abschluß von Luft bereitet wurde, weder H_2SO_4 noch Unterschwefelsäure enthält, hinterläßt beim Verdunsten die Verbindung. Döbereiner (*J. prakt. Chem.* **15**, (1838) 315). — Farbloses gummiartiges, Lackmus rötendes Salz. Weder H_2SO_4 noch HCl zers. Ll. in W. und A. Die wss. Lsg. wird durch $SnCl_2$ unter Entw. von viel SO_2 dunkelbraunrot gefärbt. Aus wss. [saurem?, Jörgensen (*ds. Handb.*, *6. Aufl.*, III, 1076)] $AuCl_3$ fällt sie Au unter B. von H_2PtCl_6. Bildet mit mehreren Sulfiten farblose luftbeständige schwieriger l. Doppelsalze. Döbereiner.

β) *Sauer.* $PtSO_3,H_2SO_3$ (?). — Durch Zers. von Kalium- oder Natriumplatosulfit mit K_2SiFl_6 und Eindampfen des Filtrats erhält man ein schwach grünes Gummi, mit 1 At. Pt auf 2 At. S, vielleicht von obiger Formel. Birnbaum (*Ann.* **139**, (1866) 172).

b) *Platinisulfit.* $Pt(SO_3)_2$ (?). — Leitet man SO_2 durch in W. verteiltes PtO_2, xH_2O, so entsteht eine tief dunkelrotbraune Lsg., in der keine H_2SO_4 nachzuweisen ist. Ueberschüssiges SO_2 oder längeres Stehen, selbst bei Luftabschluß, entfärben unter B. von Platosulfat. Birnbaum (*a. a. O.*, 166).

C. *Platinsulfate.* a) *Platosulfat.* $PtSO_4$ (?). — 1. Das aus seiner Lsg. in KOH durch H_2SO_4 gefällte und gewaschene PtO,xH_2O löst sich in verd. H_2SO_4 mit tief dunkelbrauner Farbe, die beim Verdünnen mit W. mehr rot, und, wenn sich das PtO oxydiert, allmählich heller wird. Berzelius. — 2. Durch längeres Erhitzen von $PtCl_2$ mit viel konz. H_2SO_4 und Abdampfen erhält man eine schwarze amorphe zerfließliche M., die mit wenig W. eine schwarze, mit mehr eine gelbgrüne Lsg. liefert. Sie wird durch KOH oder NaOH anfangs dunkel, entfärbt sich aber nach einigen Tagen unter Absatz von schwarzem PtO,xH_2O. Vauquelin. — Die dunkelbraune Lsg. des Platosulfats setzt bei einer gewissen Konz. Pt ab. Litton u. Schnedermann.

b) *Platoplatinisulfate.* b[1]) *Sulfate des dreiwertigen Platins. Platyverbindungen.* [Wegen dieser Bezeichnung s. Verb. b) auf S. 254.] α) $Pt_2O_3,SO_3,H_2SO_4,4H_2O$. *Bzw.* $Pt(OH)_2(HSO_4),H_2O$. — Läßt sich auch, da es bei 100° 1.5 Mol. H_2O verliert, als $O[Pt(OH)(HSO_4)]_2,3H_2O$ auffassen. Wurde als Verb. des dreiwertigen Pt durch die Umwandlung in ein aequimol. Gemenge von H_2PtCl_4 und H_2PtCl_6 nachgewiesen. — Aus der Lsg. von β) beim Erhitzen. Am besten verd. man die beim Lösen von Pt in H_2SO_4 durch lange fortgesetztes Kochen erhaltene Lsg. mit dem doppelten Vol. W. und läßt erkalten. Oder man verdampft die Lsg. zur Trockne, löst die M. in wenig W. und fällt mit dem halben Vol. konz. H_2SO_4. — Aus sehr sauren Lsgg. kleine rautenförmige Blättchen, nach dem Umkristallisieren aus W. braune, bei einiger Größe schwarze rechtwinklige Prismen. Aeußerst ll. in W., konz. H_2SO_4, Essigsäure, A., Aceton zu stark rotbraun gefärbten Fll. Weniger l. in etwas W. enthaltender H_2SO_4. Gibt mit Ae. eine schwarze, in Ae. unl. Fl., wahrscheinlich eine Verb. mit 2 Mol. Ae., die an der Luft den Ae. verliert und das Ausgangs-Prod. in wirr kristallisiertem, oft etwas reduziertem Zustand zurückläßt. Die Lsg. zeigt saure Rk. Alkalien fällen aus ihr nach einigen Augenblicken ein dunkelbraunes Oxyd. M. Delépine (*Compt. rend.* **150**, (1910) 107 [I]; *Bull. soc. chim.* [4] **7**, (1910) 103 [II]).

	Berechnet.	Delépine. Gefunden.	
Pt	56.66	56.39	56.20
O (fixierbar)	2.32	2.21	
S	9.32	9.56	9.22
H_2O	7.85	7.97	8.60

β) $Pt_2O_3,3SO_3,H_2SO_4,11.5H_2O$. *Sesquioxydplatinschwefelsäure. Bzw.* $Pt(OH)(HSO_4)_2,9.5H_2O$. *Platyschwefelsäure.* — Hat die Formel $Pt_2(OH)_4(SO_3)_4(OH)_2$, xH_2O. M. Blondel (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 125). Läßt sich als salzbildende *Sulfatoplatinsesquioxydsäure*, analog der Chlorplatindioxydsäure H_2PtCl_6, auffassen. L. Wöhler u. W. Frey (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 133). — Bildet sich beim Lösen von Pt in H_2SO_4 zuerst nach $2Pt + 7H_2SO_4 = 2Pt(OH)(HSO_4)_2 + 3SO_2 + 4H_2O$, geht aber dann beim weiteren Erhitzen in α) über. Delépine (I, 104, 106; II, 100, 101). Bildet sich durch Reduktion bei der Darst. von $Pt(SO_4)_2$ (nach Berzelius), das wohl stets die Verb. zum Teil enthält. Doch ist die Reduktion von PtO_2 zu Pt_2O_3 bei 110° noch zu langsam, als daß man auf diese Weise größere Mengen der Verb. darstellen könnte. Blondel (*a. a. O.*, 110). — 1. Man fällt Kaliumplatinat mit verd. H_2SO_4, reinigt das Platinihydrat durch Lösen in derselben Säure und Erwärmen der stark verd. Lsg. auf 100°, löst das sehr stark polymerisierte nur noch wenig Alkali enthaltende Sulfat (nach der Analyse) bei 80° auf dem Wasserbad in H_2SO_4 (3 Mol. auf 1 Mol. Pt) und tropft die zur Reduktion nötige Menge h. gesättigter Oxalsäure (mindestens 10%) hinzu (Verd. der Fl. ist wegen zu reichlicher B. des gummiartigen Sulfats zu vermeiden), indem man die heftige Rk. in einer mit einem Trichter bedeckten Abdampfschale vornimmt und von Zeit zu Zeit mit einem Stab umrührt. Die vorher rote Fl. wird dabei allmählich braun und scheidet bereits einige Kristalle von β) ab, während die Hauptmenge im gummiartigen Zustand vorhanden ist, den man in den kristallisierbaren durch 8- bis 10 tägiges Erhitzen (für 50 g Substanz) auf 140° überführt. Sobald die M. so trocken geworden ist, daß sie unter dem Spatel zerbröckelt, läßt man erkalten, wirft in Anteilen in W. von 0° (bei höherer Temp. wird wieder mehr oder weniger gummiartiges Prod. zurückgebildet) und läßt die Lsg. bei niedriger Temp. schnell in der Leere kristallisieren. Dabei wurde oft die B. von wenigen sehr dunklen nicht rein abscheidbaren Kristallen beobachtet, die etwa 1Pt : $1SO_3$ und 3Pt : 4O

enthielten. BLONDEL. — 2. Man löst mehrere g von frisch gefälltem PtO_2, xH_2O in H_2SO_4 (1:1), fällt zur Reinigung von chlorhaltigen Prodd. mit W. hydrolytisch, löst von neuem in konz. H_2SO_4 (1 Mol. Pt auf 3 Mol. H_2SO_4), reduziert mit ungenügender Menge Oxalsäure (um 10% geringer als ber.) in konz. wss. Lsg. auf dem Wasserbade, dampft die braune syrupartige M. bei 140° (Xylolbad) fast völlig ein, löst in Eiswasser, trennt von Zers.-Prodd. durch Filtration und krist. in der Leere über H_2SO_4. WÖHLER u. FREY (*a. a. O.*, 132).

Nach (1) trikline bis mehrere cm lange Prismen von genau der Farbe des $K_2Cr_2O_7$. BLONDEL. Nach (2) orangerote schön krist. Tafeln. WÖHLER u. FREY. Triklin pinakoidal; a:b:c = 1.6236:1:0.5492. $\alpha = 90°29'$, $\beta = 101°53'$, $\gamma = 88°55'$. Kombination von a{100}, b{010}, c{001}, m{110}, μ{1$\bar{1}$0}, o{111}, ω{11$\bar{1}$}; nach der c-Axe verlängerte Prismen; meist gekrümmte Flächen. (100):(010) = 91°0', (010):(001) = 89°40', (100):(001) = 78°8', (010):(110) = *32°28', (0$\bar{1}$0):(1$\bar{1}$0) = *31°54', (010):(111) = 64°21', (010):(11$\bar{1}$) = 61°54', (001):(110) = *83°26', (00$\bar{1}$):(11$\bar{1}$) = 34°2', (110):(111) = *53°6', ($\bar{1}$10):(111) = *82°12'. Vollkommen spaltbar nach b. BLONDEL. Nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 465). — Verwittert an trockner Luft unter schnellem Verlust von 3.5 Mol. H_2O. Trocknen in der Leere über H_2SO_4 entzieht (doch langsamer) weitere 4 Mol. H_2O, wobei die Kristalle opak und blaßgelb werden und nun sehr haltbar sind. Behält die übrigen 5 Mol. H_2O unverändert bis 110°. Bei 150° beginnt Zers. unter Verlust von SO_3 und teilweiser Reduktion. — Verändert sich an feuchter Luft in einigen Tagen, indem es (wohl durch Hydratation der Kristalle) in ein unkristallisierbares braunes gummiartiges Prod. (das nicht isoliert werden konnte) übergeht. Die Lsg. der Verb. in W. zers. sich (selbst in der Kälte beim Kochen noch schneller) unter Braunfärbung und B. eines veränderlichen Pt enthaltenden Nd., der jedenfalls weniger SO_3 als die ursprüngliche Verb. enthält. Die Lsg. dieses Zers.-Prod. liefert mit Ba-Salzen einen Nd., den die unzers. Verb. nicht liefert. — NaOH (2 Mol.) gibt mit einer etwa 1 Mol. enthaltenden Lsg. der Verb. ein kristallisierbares Salz [s. $Na_2SO_4,Pt_2O_3,3SO_3,8H_2O$]. Doch ist die Sättigung nicht ausgesprochen, da bei weiterem Zutropfen von NaOH die Fl. sich allmählich polymerisiert, indem sie Säure in Freiheit setzt und ein kolloides Aussehen gewinnt. Versetzt man die sd. Lsg. mit geringem Ueberschuß von Alkali, so erhält man einen Nd. (mit nicht mehr als 1.5% Alkali-Gehalt) von stark polymerisiertem Pt_2O_3. Ueberschüssige HCl bildet (in der Kälte langsam, sofort bei 100°) quantitativ $PtCl_2$ und $PtCl_4$. Mit nur 2 Mol. HCl entsteht ein neues Prod., das bei Fällung mit KOH rhomboidale Lamellen der ungefähren Zus. $K_2SO_4,2KCl,Pt_2O_3,3SO_3$ gibt, die nicht direkt durch Mischung der Sesquioxyplatinschwefelsäure-Lsg. mit KCl-Lsg. entstehen. Die Säure gibt krist. Salze [s. diese] mit NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$, mit den Oxyden des Tl, Fe und Silber. BLONDEL. — Zur Best. des Oxydationsgrades des Pt wurden verbraucht 13.90 ccm $KMnO_4$ (ber. 13.53). WÖHLER u. FREY.

		BLONDEL.	
Pt	39.61	39.56	39.60
O	4.89	4.87	4.89
SO_3	32.59	32.82	32.85
$5H_2O$	9.16		
$4H_2O$	7.33	7.12	13.62 (4H₂O + 3.5H₂O)
$3.5H_2O$	6.41	6.33	
$Pt_2O_3,3SO_3,H_2SO_4,11.5H_2O$	100.00		

		BLONDEL.	
Pt	45.92	45.72	45.69
O	5.67	5.62 (ber.)	
SO_3	37.79	37.94	37.53
$5H_2O$	10.62		
$Pt_2O_3,3SO_3,H_2SO_4,4H_2O$	100.00		

b[2]) $Pt_8O_{13}SO_4,16H_2O$. — Man kocht eine völlig von HNO_3 freie $Pt(SO_4)_2$-Lsg. — Gef. 72.36% Pt, 4.40 SO_4, 13.57 H_2O (ber. 72.69, 4.42, 13.28). E. Prost (*Bull. Acad. Belg.* [3] 11, (1886) 414; *Bull. soc. chim.* [2] 46, (1886) 158).

c) *Platinisulfate.* α) *Allgemeines.* — Es ist leicht möglich, daß H_2SO_4 bei ihrer mehr oder weniger tief gehenden Einw. auf Platinihydroxyd mehrere definierte komplexe Prodd. [entsprechend der Serie $H_2Pt(OH)_{6-n}Cl_n$] gibt: $H_2Pt(OH)_4(SO_4)$; $H_2Pt(OH)_2(SO_4)_2$; $H_2Pt(SO_4)_3$. — Die von Berzelius und von Davy gegebenen Formeln für ihre Verbb., $PtO_2,2SO_3$ und PtO_2,SO_3, können nicht richtig sein. Sie müßten, als wasserfrei, bei höherer Temp. dargestellt sein, was unmöglich ist, da $Pt^{····}$ in Verb. mit SO_4'' bereits bei 120° anfängt reduziert zu werden. M. Blondel (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 107).

β) $PtO_2,3Pt(OH)_4,Pt(OH)_2SO_4$ (?). — Man löst Pt elektrolytisch durch Wechselströme in H_2SO_4, verd. die dunkelbraune, etwa ½ g Pt in 15 ccm 66%ig. H_2SO_4 enthaltende Fl. mit etwa ½ l W., erwärmt, filtriert, wäscht mit h. W. aus und trocknet bei 100°. — Schokoladenbraunes Pulver. Ll. in HCl. — Enthält geringe Mengen von $Pt^{··}$-Salz. R. Ruer (*Z. physik. Chem.* 44, (1903) 95).

γ) $4Pt(OH)_4,Pt(OH)_2SO_4,3H_2O$. — Aus völlig von HNO_3 freier Lsg. von $Pt(SO_4)_2$ bei mehrtägigem Stehen. — Ziegelroter reichlicher Niederschlag. Prost.

β)	Berechnet.	Ruer. Gefunden.	
Pt	72.71	71.65	72.86
SO_3	5.97	6.29	5.82

γ)	Berechnet.	Prost. Gefunden.
Pt	68.37	69.17
O	14.98	14.72
SO_4	6.66	6.56

δ) PtO_2,SO_3. δ[1]) *Wasserfrei* (?). — Kann nicht existieren. [S. die Angaben bei α).] Blondel. — Beim Oxydieren von PtS_2 durch Abdampfen mit rauchender HNO_3 erhält man eine schwarze glänzende poröse M., die an der Luft schnell zerfließt und sich in W. mit dunkelbrauner Farbe und auch in A. und Ae. löst. Davy. So entsteht eine gummiartige, in W. und A. l. M., die mit H_2SO_4 verunreinigt ist. Hat man vor dem Aufnehmen mit W. nicht sämtliche HNO_3 entfernt, so hält sich die Lsg. des Platinisulfats unbegrenzt, selbst in der Hitze unverändert. Eine Lsg., die nur Spuren von HNO_3 enthält, gibt nach einigen Tagen in verschlossener Flasche einen schwachen Nd., dessen Filtrat sich, selbst bei starker Verd., in der Kälte nicht mehr trübt, beim Kochen aber einen voluminösen Nd. bildet, der im Waschwasser l. ist. Ist die Lsg. völlig frei von HNO_3, so entsteht nach einigen Tagen das basische Sulfat $4Pt(OH)_4,Pt(OH_2)(SO_4),3H_2O$ [s. γ)], während beim Kochen $Pt_8O_{13}SO_4,16H_2O$ [s. b[2])] gebildet wird. Prost. — Gef. 73% Pt (ber. 73.9). Davy.

δ[2]) *Mit 1 Mol. H_2O.* *Bzw.* $H_2PtO_2(SO_4)$. — Ist als ein Ableitungsprodukt von $H_2Pt(OH)_4(SO_4)$ aufzufassen. — Man erhitzt δ[3]) auf 100°. — L. in W., sehr leicht polymerisierbar. Blondel (*a. a. O.*, 109).

δ[3]) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Hat die Konstitution $Pt(OH)_4,H_2SO_4,H_2O$ und ist das normale Platinisulfat [?]. — Man löst allmählich in Anteilen $PtO_2,4H_2O$ in mit demselben Vol. W. verd. H_2SO_4 von 0°, fügt, wenn sich ein Nd. zu bilden beginnt, k. konz. H_2SO_4 hinzu, dekantiert, wenn nichts mehr ausfällt, und trocknet auf poröser Platte. — Schwerer Nd. von orangegelben mkr. Nadeln. Verliert bei 100° 3 Mol. H_2O (gef. 14.27%, ber. 14.95) und wird dabei zu $H_2PtO_2(SO_4)$ [s. δ[2])]. W. löst nicht, zers. sofort in freie Säure und PtO_2,xH_2O (mit 2% H_2SO_4-Gehalt). Verschwindet bei Berührung mit der Mutterlauge bald, indem die Fl. erst orangegelb, dann rot wird und schließlich nur noch Platinschwefelsäure enthält, die sich schnell polymerisiert. Blondel (*a. a. O.*, 108).

		Blondel.	
Pt	51.39	51.56	51.00
O	8.46	8.48 (ber.)	8.36 (ber.)
SO_3	21.13	20.99	21.89
H_2O	19.02		
$PtO_2,SO_3,4H_2O$	100.00		

ε) $PtO_2,2SO_3$. *Bzw.* $Pt(SO_4)_2$. ε[1]) *Wasserfrei* (?). — Kann nicht existieren. [S. die Angaben bei α).] BLONDEL (*a. a. O.*, 107). Weder diese Verb. noch Doppelsalze der Formel $R_2SO_4,Pt(SO_4)_2$ konnten erhalten werden. PROST (*a. a. O.*, 159) — 1. Platinblättchen werden in einer Retorte, aus der konz. H_2SO_4 rektifiziert wird, kristallinisch und färben den Rückstand durch $Pt(SO_4)_2$ braungelb. FISCHER (*Kastn. Arch.* 14, (1828) 149). — 2. Man löst PtO_2,xH_2O in H_2SO_4 oder verdampft H_2PtCl_6 mit wenig W. und der genügenden Menge H_2SO_4 zur Trockne. BERZELIUS. So wurde in der gebildeten M. nach einiger Zeit eine kleine Menge von Kristallen gef., die 1 Pt auf 2 SO_3 haben, jedoch das Pt nicht als PtO_2 sondern als Pt_2O_3 enthalten. Diese teilweise Reduktion ist jedenfalls (sie beginnt bei 110°) unvermeidlich und führt zu $Pt_2O_3,3SO_3,H_2SO_4,11.5H_2O$ [S. 276]. BLONDEL (*a. a. O.*, 110). — KOH fällt aus der wss. Lsg. ein basisches Doppelsalz. BERZELIUS. Alkalien geben keinen Nd. von PtO_2. LIEBIG (*Ann.* 23, (1837) 37).

ε[2]) *Mit 4 Mol.* H_2O. — Durch Lösen von Pt in H_2SO_4 der D. 1.840 unter der Einw. von Wechselströmen erhält man ein gelb bis rötlich gefärbtes kristallinisches Prod., das man nach Befreiung von dem größten Teil der überschüssigen Säure mit wenig W. aufnimmt, krist. läßt, auf einer Tonplatte zerreibt und nochmals umkristallisiert (1). M. MARGULES bei L. STUCHLIK (*Ber.* 37, (1904) 2913 [II]). Bei früheren Verss. [Apparatives in den Originalen] konnten Kristalle nicht erhalten werden. MARGULES (*Wied. Ann.* 65, (1898) 633 [I]; 66, (1898) 540). Zur Befreiung des so erhaltenen Prod. (1) von einem erheblichen Ueberschuß an freier H_2SO_4 (gef. 41.02 % Pt, 44.03 SO_4) löst man es in möglich wenig k. W., filtriert, läßt auf dem Uhrglas in der Leere auskrist., befreit durch Aufstreichen auf Ton von der Mutterlauge, wiederholt diese Operationen noch zweimal, zerreibt und läßt noch 12 Stunden über H_2SO_4 stehen (2). STUCHLIK (*a. a. O.*, 2914). — Nach (1) orangegelbe, sehr hygroskopische und in W. äußerst ll. Kristallmasse. MARGULES (II). Nach (2) (vor dem Zerreiben) orangegelbe sehr schöne große blättrige und fächerförmig aneinandergereihte Kristalle. Verliert beim langen Stehen im Exsikkator über H_2SO_4 Kristallwasser und färbt sich dabei dunkel. Zeigt in wasserfreiem Zustand grün schillernden schönen Metallglanz. Das Prod. (1) ist sehr beständig, verliert bei 100° nur wenig an Gew. und bleibt dabei lebhaft orangegelb. Ll. in W. mit hellgelber, nach dem Entwässern mit dunkler Farbe. STUCHLIK. Nach Befreiung von der überschüssigen H_2SO_4 l. in viel W. mit brauner Farbe. MARGULES (I). Die helle Lsg. scheidet beim Erwärmen einen braunen pulvrigen Nd. ab, wohl von ähnlicher Zus. wie $PtO_2,3Pt(OH)_4,Pt(OH)_2SO_4$ [s. β)]. Die dunkle Lsg. liefert auf Zusatz von konz. H_2SO_4 hellgelbe Kristalle. STUCHLIK. Die schwefelsaure Lsg. gibt mit KOH und NaOH braune Ndd., wohl Doppelsalze, mit NH_3 eine hellgelbe Fällung. MARGULES.

ε[1])			BERZELIUS.
PtO_2	230	58.97	58.77
$2SO_3$	160	41.03	41.22
$Pt(SO_4)_2$	390	100.00	100.00

ε[2])		STUCHLIK.
Pt	42.45	42.40
SO_4	41.86	42.44
H_2O	15.69	
$Pt(SO_4)_2,4H_2O$	100.00	

IV. Platin, Schwefel und Stickstoff. A. *Ammoniumplatinisulfide.* a) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — Das durch H_2S gefällte PtS_2 löst sich mit rotbrauner Farbe in $(NH_4)_2S$. Die Lsg. ist durch Säuren [mit hellerer Farbe. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. *Aufl.*, III, 1096)] fällbar. BERZELIUS.

b) *Ammoniumplatinipolysulfid.* $(NH_4)_2PtS_{15},2H_2O$. *Bzw.* $S_5:Pt:(S_5NH_4)_2,2H_2O$. — Man sättigt eine 25 %ige Lsg. von $(NH_4)_2S$ mit Schwefelblumen bei 30°, tropft unter Umschütteln in die abgekühlte Fl. 10 %ige $PtCl_4$-Lsg., bis ein eben bleibender rötlicher Nd. entsteht, läßt 2 bis 3 Tage im verschlossenen Kolben bei 5° stehen, saugt ab, wäscht mit CS_2 und trocknet mehrere Stunden in der Leere über H_2SO_4. — Rote rhombische Pyramiden

mit Pinakoidflächen, domatischen Endflächen und Basis von grader Auslöschung. Das trockene ist sehr beständig. L. in A. mit gelbroter Farbe, unl. in Aether. K. A. Hofmann u. F. Höchtlen (*Ber.* 36, (1903) 3091).

	Berechnet.	Hofmann u. Höchtlen. Gefunden.		
N	3.75			3.86
Pt	26.04	25.76	25.83	
S	64.30	65.21	64.81	

B. *Platinsulfite und -sulfate mit Ammoniak und Ammoniumsalzen.* a) *Platosulfite-Ammoniake.* a[1]) *Von normalem Platosulfit.* $PtSO_3,xNH_3$. α) *Mit 2 Mol. NH_3 und 1 Mol. H_2O.* — S. trans- $[Pt(NH_3)_2(SO_3)],H_2O$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

β) *Mit 3 Mol. NH_3 und $^1/_2$ oder 1 Mol. H_2O.* — S. $3[Pt(NH_3)_4]SO_3,PtSO_3$,2 und $4H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

γ) *Mit 4 Mol. NH_3.* — S. $[Pt(NH_3)_4]SO_3$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

a[2]) *Von sauerem Platosulfit.* α) $3PtSO_3,H_2SO_3,8NH_3$ (?). — S. $2[Pt(NH_3)_4]SO_3$, $PtSO_3.H_2SO_3$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

β) $PtSO_3,H_2SO_3,4NH_3,2H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_4]SO_3,H_2SO_3,2H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) *Platinsulfate-Ammoniake.* b[1]) *Platinsubsulfat-Ammoniak.* $Pt_2SO_4,4NH_3$. — S. $Pt_2(NH_3)_4SO_4$ bei den Platiaken unbekannter Konstitution.

b[2]) *Platosulfate-Ammoniake.* α) *Von normalem Platosulfat.* $PtSO_4,xNH_3$. α[1]) *Mit 2 Mol. NH_3. Wasserfrei* und *mit 1 Mol. H_2O.* — S. cis-$[Pt(NH_3)_2(SO_4)]$ und trans-$[Pt(NH_3)_2(SO_4)],H_2O$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

α[2]) *Mit 3 Mol. NH_3.* — S. $Pt(NH_3)_3(SO_4)$ bei den Triamminplatosalzen (Platiaken).

α[3]) *Mit 4 Mol. NH_3.* — S. $[Pt(NH_3)_4]SO_4$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

β) *Von sauerem Platosulfat.* β[1]) und β[2]). $3PtSO_4,H_2SO_4,12NH_3.H_2O$ und $5PtSO_4,4H_2SO_4$, $20NH_3,4H_2O$. — S. $3[Pt(NH_3)_4]SO_4,H_2SO_4,H_2O$ und $5[Pt(NH_3)_4]SO_4$ $4H_2SO_4,4H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b[3]) *Basisches Platoplatinisulfat-Ammoniak.* $Pt(OH)SO_4,4NH_3,H_2O$. — S. $[(NH_3)_3(OH)Pt(NH_2)_2Pt(OH)(NH_3)_3](SO_4)_2,2H_2O$ bei den mehrkernigen Platiaken. [Dort mit 1 At. H weniger.]

b[4]) *Platinisulfate-Ammoniake.* α) *Von basischem Platinisulfat.* α[1]) $Pt(OH)_2SO_4$, xNH_3. 1. *Mit 2 Mol. NH_3. Wasserfrei* und *mit 1 Mol. H_2O.* — S. cis-$[Pt(NH_3)_2(OH)_2(SO_4)]$ und trans- $[Pt(NH_3)_2(OH)_2(SO_4)]$, wasserfrei und mit 1 Mol. H_2O bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

2. *Mit 4 Mol. NH_3. Wasserfrei, mit 1* und *mit 4 Mol. H_2O.* — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)_2]SO_4$ und $[Pt(NH_3)_4(SO_4)](OH)_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

α[2]) $Pt_2(OH)_2(SO_4)_3,8NH_3,3H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)(SO_4)]_2SO_4,3H_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Von normalem Platinisulfat.* $Pt(SO_4)_2,xNH_3$. β[1]) *Mit 2 Mol. NH_3. Wasserfrei* und *mit 3 Mol. H_2O.* — S. trans- $[Pt(NH_3)_2(SO_4)_2]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β[2]) *Mit 4 Mol. NH_3 und 1 Mol. H_2O.* — S. $[Pt(NH_3)_4(SO_4)]SO_4,H_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β[3]) *Mit 6 Mol. NH_3 und 1 Mol. H_2O.* — S. $[Pt(NH_3)_6](SO_4)_2,H_2O$ bei den Hexamminplatinisalzen (Platiaken).

c) *Ammoniumplatosulfite.* α) $(NH_4)_2SO_3,PtSO_3$. α[1]) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Man neutralisiert durch SO_2 entfärbte H_2PtCl_6-Lsg. mit NH_3, mischt mit

abs. A., reinigt durch Waschen mit A. und trocknet über H_2SO_4. LIEBIG (*Pogg.* **17**, (1829) 108; *Ann.* **23**, (1837) 23); BÖCKMANN bei LIEBIG (*Traité Chim. org., Paris* **1840**, 102). [Doch fand der letztere kein H_2O.] [S. auch γ^2).] — Weiß, kristallinisch. LIEBIG; BÖCKMANN. Verliert H_2O bei 110°. BIRNBAUM (*Ann.* **139**, 170; *J. B.* **1866**, 270). Ll. in W. zu einer farblosen Fl., die mit $AgNO_3$ einen von AgCl verschiedenen Nd. gibt und durch KOH nicht gefällt wird. Auch Alkalihydrosulfid fällt nicht, aber hierauf zugefügte HCl bewirkt einen gelben, beim Erhitzen des Gemisches sich bräunenden, dann schwärzenden Niederschlag. LIEBIG; BÖCKMANN.

			BIRNBAUM.	
$2NH_4$	36	8.75		
Pt	197.4	47.98	48.2	48.3
$2SO_3$	160	38.89	38.7	
H_2O	18	4.38		4.5
$(NH_4)_2SO_3,PtSO_3,H_2O$	411.4	100.00		

α^2) *Mit 2 Mol.* NH_3. — S. trans- $[Pt(NH_3)_2(SO_3)],(NH_4)_2SO_3$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

β) $2(NH_4)_2SO_3,PtSO_3,2NH_3$. — S. cis- $[Pt(NH_3)_2(SO_3)],2(NH_4)_2SO_3$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

γ) $3(NH_4)_2SO_3,PtSO_3$. γ^1) *Wasserfrei.* — Aus γ^2) s. bei diesem. — 1. Man behandelt $PtCl_2$ mit $(NH_4)_2SO_3$ bei Ggw. von Anilin, verdampft die farblose Lsg. und trocknet bei 100°. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) No. 9, 71). — 2. Man versetzt $(NH_4)_2PtCl_4$ in nicht zu verd. Lsg. mit $(NH_4)_2SO_3$, trennt den Nd. von der Mutterlauge, wäscht mit k. W. und trocknet neben „Pottasche" [KOH?]. Erwärmt man den Nd. mit der Mutterlauge, so verschwindet er unter B. eines sauren Salzes und erscheint beim Erkalten nicht wieder. LANG (*Om några nya platinaoxydulföreningar, Upsala* **1861**, 28; *J. prakt. Chem.* **83**, (1861) 417). — Nach (1) farblose feine Nadeln. CLEVE. Nach (2) weißes mikrokristallinisches Pulver. Sll. in h., merklich l. in k. W. Entwickelt NH_3 bei Einw. von Na_2CO_3 und verhält sich im übrigen wie Kaliumplatosulfit. LANG.

			LANG.
$3(NH_4)_2O$	156	24.90	
PtO	214	34.20	34.18
$4SO_2$	256	40.80	39.65
$(NH_4)_6Pt(SO_3)_4$	626	100.00	

	Berechnet.	CLEVE. Gefunden.
Pt	31.62	31 62
S	20.45	20.33

γ^2) *Mit 3 Mol.* H_2O. — Man verteilt PtO_2,xH_2O in wss. $(NH_4)_2SO_3$, leitet SO_2 ein, bis eine farblose Lsg. entstanden ist, neutralisiert mit NH_3, verdampft und trocknet über H_2SO_4. — Sternförmige Gruppen von kleinen Nadeln. Bei 110° wasserfrei. L. in W. Die neutral reagierende Lsg. wird nicht durch Na-Salze gefällt. [Vgl. das K-Salz.] $BaCl_2$ fällt einen weißen, in HCl ll. Nd., der das gesamte Pt enthält. A. erzeugt einen in k. W. wl. Nd. Die salzsaure Lsg. liefert beim Abdampfen kein kristallinisches Prod. Sie scheidet auf Zusatz von A. ein gelbes Oel aus, welches das gesamte Pt und daneben SO_2 enthält, aber selbst nach langem Stehen nicht krist. Aus der mit NH_3 und dann mit A. versetzten Lsg. in HCl fällt dagegen $(NH_4)_2SO_3,PtSO_3,H_2O$ aus. BIRNBAUM.

			BIRNBAUM.	
$6NH_4$	108	15.90		
Pt	198	29.05	28.8	29.12
$4SO_3$	320	47 12	46.8	
$3H_2O$	54	7.93		8.0
$(NH_4)_6Pt(SO_3)_4,3H_2O$	680	100.00		

d) *Ammoniumplatinsubsulfat.* $2(NH_4)_2SO_4,Pt_3(SO_4)_3,25H_2O$. — Man mischt wss. konz. k. Lsgg. der beiden Sulfate (die des Pt im Ueberschuß) und fällt mit Alkohol. E. PROST (*Bull. Acad. Belg.* [3] **11**, (1886) 414; *Bull. soc. chim.* [2] **46**, (1886) 159). [Analyse s. unten.]

C. *Platosulfat mit Hydroxylamin.* a) $PtSO_4,4NH_2OH,H_2O$. — s. $[Pt(NH_2OH)_4]SO_4,H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) $PtSO_4,2NH_3,2NH_2OH$. — S. $[Pt(NH_3)_2(NH_2OH)_2]SO_4$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

D. *Andere Pt-S-N-Verbindungen.* a) *Ammoniumplatosulfaminat.* $(NH_4)_2Pt(SO_3.NH_2)_4,6H_2O$. — Man gibt eine Lsg. von 1.94 g (0.02 Mol.) Sulfaminsäure in wenig W. zu nach L. WÖHLER [S. 250] aus 4.15 g K_2PtCl_4 (0.01 Mol) dargestelltem und durch Dekantieren mit ausgekochtem W. gründlich gewaschenem PtO,xH_2O, digeriert das Gemisch 2 Stunden im CO_2-Strom bei Siedehitze, filtriert durch Papier und dann durch ein Kollodiumfilter nach ZSIGMONDY (*Ber.* **45**, (1912) 579) (selbst dadurch wird die schwarze Fl. nicht ganz entfärbt) und läßt verdunsten. Ausbeute etwa 1 g. Verss. mit größeren Mengen Sulfaminsäure (4 bis 5 Mol. auf 1 Pt) geben nur wenig bessere Ausbeute (1.3 bis 1.5 g). — Farblose glasglänzende große flächenreiche anscheinend reguläre Kristalle. Aus h. gesättigter Lsg. wurden einige Male kleine, wahrscheinlich ein niederes Hydrat darstellende Nadeln erhalten. Luftbeständig. Na_2PtCl_6-Lsg. (1.79 g von 9.76% Pt-Gehalt) gibt mit 0.65 g der Verb. in 7 ccm W. einen Nd. von 0.39 g (ber. 0.40) $(NH_4)_2PtCl_6$ und eine Lsg. von $Na_2Pt(SO_3.NH_2)_4,xH_2O$ [s. dieses], aus der durch KNO_3 die charakteristischen Nadeln von $K_2Pt(SO_3.NH_2)_4,2H_2O$ abgeschieden werden. L. RAMBERG u. ST. KALLENBERG (*Ber.* **45**, (1912) 1513, 1512).

B, d)		PROST.
NH_4	2.79	2.87
Pt	61.09	60.11
SO_4	7.45	7.65
SO_4	11.57	11.55
H_2O	17.47	17.81
$(NH_4)_4Pt_3(SO_4)_5,25H_2O$	100.37	99.99

D, a)	Berechnet.	RAMBERG u. KALLENBERG. Gefunden.		
N	11.62			11.68
Pt	26.97	27.08		
S	17.73	17.63		
H_2O	14.94		15.09	

b) *Platinnitratsulfate mit Ammoniak.* α) *Platonitratsulfat-Ammoniak.* $Pt(NO_3)_2,2PtSO_4,12NH_3$ (?). — S. $[(NO_3)(NH_3)_3Pt(NH)_2Pt(NH_3)_3(NO_3)]SO_4,[Pt(NH_3)_4]SO_4$ bei den mehrkernigen Platiaken [dort mit 4 At. H weniger].

β) *Basisches Platininitratsulfat-Ammoniak.* $Pt(OH)(NO_3)SO_4,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)(SO_4)]NO_3$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

Platin und Selen.

A. *Platinselenide.* a) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — Se vereinigt sich mit Platinschwamm beim Erhitzen leicht und unter lebhafter Feuererscheinung zu einem grauen unschmelzbaren Pulver, das vor dem Lötrohr das Se völlig verliert. BERZELIUS. — Beim Einschmelzen von 25 g Platinpulver mit 1 g Se unter einer Sanddecke im Deville'schen Ofen erhält man ein teilweise geschm. Prod., das beim Lösen in k. Königswasser hellglänzende Körperchen hinterläßt, die 80.16% Pt enthalten, wonach sich eine Formel nicht aufstellen läßt. FR. ROESSLER (*Synthese einiger Erzmineralien u. analoger Metallverbb. durch Auflösen und Kristallisierenlassen derselben in geschm. Metallen, Dissert., Berlin* **1895**; *Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 60 [II]).

b) PtSe. *Platoselenid.* — 1. Bildet sich aus Se, Ag und Platinmetalle enthaltendem Goldschlamm, wenn man den Schlamm in Königswasser löst,

die Lsg. mit $FeCl_2$ fällt, filtriert, die entstandene $FeCl_3$-Lauge durch Fe in $FeCl_2$ zurückverwandelt, den dabei ausgefallenen schwarzen, die Pt-Metalle, das Se und sämtliche andere verunreinigenden Metalle enthaltenden Schlamm unter Fluß zusammenschm. und in Königswasser löst. ROESSLER (II, 53). — 2. Man schm. ein inniges Gemenge von 5 g Platinpulver mit 2.5 g Se im Gasofen unter Borax bei Goldschmelzhitze. ROESSLER (II, 59). — 3. Man erhitzt Pt und Se im offenen Tiegel über freier Flamme und schm. die dabei unter Erglühen erhaltene graue M. unter Borax im Gasofen zusammen. ROESSLER. — Nach (1) einzelne säulenförmige Kriställchen, meist ohne bestimmbare Kristallform, vielmehr Bruchstücke und Splitter größerer Individuen. Nach (2) dunkelgrauer glatter glänzender König, nicht ganz so hart wie Palladiumselenid; spröde, von hervorragender Spaltbarkeit, indem er bei gelindem Schlag oder Druck in glänzende Blättchen zerspringt. Schm. vor dem Lötrohr unter Abgabe von Se zur Kugel. — Gef. nach (1) 69.50 % Pt (1.52 Pd), nach (3) 71.87 % Pt (ber. 71.17). ROESSLER.

c) $PtSe_2$. *Platiniselenid.* — 1. Man mischt innig 0.9740 bzw. 0.4645 g Platinschwamm (durch Glühen von völlig reinem $(NH_4)_2PtCl_6$) und 2 bzw. 3 g trocknes Se (durch Reduktion der schwach salzsauren Lsg. von Na_2SeO_3 mit Hydrazinchlorhydrat) im großen Platinschiffchen im Verbrennungsrohr und erhitzt etwa 6 Stunden in CO_2 allmählich auf lebhafte Rotglut. Ausbeute 1.7675 bzw. 0.8450 g (ber. für $PtSe_2$ 1.7650 bzw. 0.8417 g. — 2. Man läßt reines CO_2 bei Dunkelrotglut 4 Stunden auf $PtSe_2$ einwirken. — Grauschwarzes Pulver. D. 7.65. Eigenschaften ähnlich denen des Perselenids, nur auch von w. HNO_3 unangreifbar. A. MINOZZI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 18, (1909) II, 153). Widersteht der Einw. von Cl selbst bei 360°. L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 461).

		MINOZZI.	
		nach (1)	(2)
Pt	55.18	55.05	55.45
Se	44.82	44 30	44.10
$PtSe_2$	100.00	99.35	99.55

d) $PtSe_3$. *Platinperselenid.* — 1. Man verdampft die Lsg. der Rückstände bei der Darst. von Doppelplatiniselenocyaniden in Königswasser auf dem Wasserbade, wiederholt die Verdampfung bei Ggw. von HCl, macht die wss. Lsg. mit NaOH alkal., fügt käufliche Formaldehyd-Lsg. zu und läßt lange Zeit kochen. — 2. Man gibt zu 9.7160 g völlig reinem K_2PtCl_6 (in 1 l W. gelöst) 12 g synthetisch dargestelltes SeO_2, 30 ccm käufliche 40 %ige Formaldehyd-Lsg. und 100 ccm 20 %ige NaOH-Lsg., läßt etwa 6 Stunden kochen, indem man das allmählich verdampfende W. durch 3 %ige KCl-Lsg. ersetzt, digeriert lange auf dem Wasserbad, filtriert, wäscht mit sd. W., bis in ihm kein Cl mehr nachzuweisen ist, und trocknet bei 120° bis zur Gewichtskonstanz. Die B. erfolgt nach $K_2PtCl_6 + 3SeO_2 + 8HCOH + 12KOH = PtSe_3 + 6KCl + 8HCO_2K + 10H_2O$. Ausbeuten 99.78, 100.21, 99.93, 99.63 %. — Schwarzer flockiger homogener Nd., der nach dem Trocknen (wenn gut gewaschen) undurchsichtig, schwarz und zerreiblich ist. D. 7.15. Bildet bei höheren Tempp. (von 140° an) unter Zers. kleine Mengen von SeO_2-Dämpfen und Kristallen. Trocknes Cl liefert $SeCl_4$, reiner O bei über 450° SeO_2 und Platinschwamm. H. konz. HNO_3 und H_2SO_4 greifen nur begrenzt, k., selbst konz., HCl nicht an. Langsam l. in Königswasser und wss. Cl. Völlig unl. in sd. CS_2. MINOZZI (*a. a. O.*, 150).

		Minozzi. nach (2)	
Pt	45.58	45.79	
Se	54.42	53.18	54.04
$PtSe_3$	100.00		

B. *Platiniselenat.* — [Formelangabe fehlt.] — Man erhitzt $PtCl_4$ mit H_2SeO_4, bis HCl und der Ueberschuß an H_2SeO_4 vertrieben sind. — Dunkelbraun. Hinterläßt beim Verbrennen Pt. Ll. in sd. W. zu einer gelblichbraunen Lsg. Unl. in A. Ll. in HCl. C. A. Cameron u. J. Macallan (*Proc. Roy. Soc.* **46**, (1889) 34).

Platin und Fluor.

A. *Platinfluoride.* a) *Von fraglicher Zusammensetzung.* — Tropft man in eine möglichst säurefreie Lsg. von H_2PtCl_6 so lange KFl-Lsg., wie K_2PtCl_6 noch niederfällt [Ist die Zers. $3H_2PtCl_6 + 4KFl = 2K_2PtCl_6 + PtFl_4 + 6HCl$ möglich? S. M. Jörgensen (*ds Handb., 6. Aufl.*, III, 1089)], filtriert, dampft ab, nimmt in A. auf, wobei noch etwas K_2PtCl_6 zurückbleibt, und dampft die alkoh. mit W. vermischte Fl. wieder ab, so hinterbleibt bei schwachem Erhitzen eine nicht kristallinische gelbe klare M., die sich wieder völlig in W. löst. Dagegen wird sie bei 60° dunkelbraun und läßt beim Lösen in W. ein braunes basisches Salz zurück. — Verbindet sich mit den Alkalifluoriden zu Doppelsalzen. Berzelius (*Pogg.* **1**, (1824) 201).

b) $PtFl_2$. *Platofluorid.* — 1. Man erschöpft die bei der Darst. von $PtFl_4$ [unter c)] erhaltenen Platinfäden mit k. Wasser. H. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 287). — 2. Bildet sich in geringer Menge beim Erhitzen von Verb. C. auf über 300°. G. Poulenc (*Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, (1894) 74). — Nach (1) grünlichgelber geringer Beschlag auf der Oberfläche des Metalls, von blasserer Farbe als $PtFl_4$ und unl. in W. Zers. sich beim Erhitzen in Pt und Fl. Moissan. [Analysen fehlen.]

c) $PtFl_4$. *Platinifluorid.* — Kann nicht erhalten werden beim Erhitzen von gewöhnlichem $PtCl_4$ in gasförmigem HFl, Poulenc, W. Jeroch (*Dissert., Berlin* **1906**), O. Ruff mit Jeroch (*Ber.* **46**, (1913) 922), da bis 200° nur ein dunkelbraunes Pulver von wasserfreiem $PtCl_4$ erhalten wird, oberhalb 220° aber Zers. des $PtCl_4$ in seine Bestandteile eintritt. Ebensowenig erfolgt eine Rk. beim Eintragen von $PtCl_4$ bei 280° in geschm. Kaliumbifluorid. Ruff mit Jeroch; Jeroch. — 1. Man erhitzt ein Bündel Platindrähte in einem dicken Platinrohr unter Durchleiten eines schnellen Stroms von Fl (das bei Gehalt an HFl besser angreift) auf Dunkelrotglut, nimmt das Bündel sogleich nach der B. des Fluorids heraus, wobei jedoch eine ziemlich große Menge von geschm. Fluorid im Apparat [Näheres über diesen im Original] verbleibt, und bewahrt in einem sehr trocknen Glasrohr auf. Moissan (*a. a. O.*, 283; *Compt. rend.* **109**, (1889) 807). — 2. Bildet sich beim Schmelzen von AgFl mit J in Platingefäßen. G. Gore (*Chem. N.* 23, (1871) 13). — 3. Bildet sich bei der Darst. von $NbFl_5$ aus etwa 3 % Al enthaltendem Nb und Fl durch Erhitzen im Platinrohr in geringer Menge. Ruff mit Zedner (*Ber.* 42, (1909) 493). — Nach (1) dunkelrote geschm. M. oder chamoisgelbe kleine Kristalle. Flüchtig. Aeußerst hygroskopisch, sodaß es selbst in mit Glasstopfen verschlossenen und völlig trocknen Röhren nicht einige Monate haltbar ist. Rotglut zers. unter B. von krist. Pt [S. 50]. Greift in der Hitze Glas energisch an unter B. von $SiFl_4$ und Pt. Wenig dest. W. liefert in einem Platingefäß sogleich eine blassrote Lsg.; doch erhitzt sich die Fl. fast sofort und das Fluorid zers. sich unter B. von PtO_2,xH_2O und HFl. Bei einer im Verhältnis zur Menge des $PtFl_4$ genügend großen Menge W. läßt sich die Lsg. bei niedriger Temp. leicht einige Augenblicke unzers. halten, beim Kochen erfolgt sofort Zers. Vereinigt sich mit den Fluoriden und Chloriden des P unter B. von krist. Prodd. — Gef. 71.95 u. 71.83 % Pt (ber. 72.18). Moissan.

B. *Platinifluorid-Fluorwasserstoff* [?]. — Die Existenz einer ähnlichen Verb., wie sie die Alkalimetalle bilden, scheint wahrscheinlich, weil mit HFl versetztes gasförmiges Fl bei Dunkelrotglut Pt stärker angreift als reines. MOISSAN.

C. *Ammoniumplatinifluorid.* — Die Einw. von geschm. NH_4Fl auf $PtCl_4$ strebt nach einem Gleichgewicht, das der B. des Ammoniumplatinichlorids und -fluorids entspricht. Doch lassen sich die Prodd. nicht trennen. Bei Einw. von (nach FREMY dargestelltem) PtO_2,xH_2O auf NH_4Fl. POULENC. — So stabil, daß es sich selbst bei 300° im HFl-Strom nicht zers. Bei höheren Tempp. findet Zers. zu Pt und wenig $PtFl_2$ statt. POULENC. — [Wie dargestellt?] Dunkelbraun, gummiartig amorph. Zerfällt mit W. in sich lösendes *saures* und zurückbleibendes *basisches* Salz. Unl. in Alkohol. BERZELIUS (*Lehrb.*).

Platin und Chlor.

Uebersicht: I. Platinchloride, S. 285. — II. Platin, Chlor und Wasserstoff, S. 297. — III. Platin, Chlor und Sauerstoff, S. 303. — IV. Platin, Chlor und Stickstoff, S. 306. — V. Platin, Chlor und Schwefel, S. 315. — VI. Platin, Chlor und Selen, S. 317.

I. Platinchloride. A. *Platinsubchloride.* a) *Von fraglicher Zusammensetzung.* — Es ist wahrscheinlich, daß es sich bei den folgenden Erscheinungen um ein Chlorid des Pt mit weniger Cl als im $PtCl_2$ handelt. — 1. Man läßt K_2PtCl_4 auf Papier an der Sonne liegen, wobei es nicht schwarz (B. von Metall), sondern braun wird. — 2. Man erhitzt 10 g K_2PtCl_6 mit 2 (oder mehr) g K_3PO_2 und 600 ccm W. länger als zur Reduktion zu K_2PtCl_4 nötig ist (mehr als 10 bis 12 Stunden) auf 66° bis 70°, wobei die Lsg. dunkelbraun wird). — Das der Lsg. diese Farbe erteilende Prod. hat folgende Eigenschaften: Sehr zerfließlich, unkristallisierbar und von den andern in der Lsg. befindlichen Prodd. nicht trennbar. [Verss. darüber im Original.] Auf die Lsg., die konz. opak, stark verd. völlig durchsichtig, gelblich-braun ist, wirkt HCl nicht ein; HNO_3 entfärbt; KOH (bzw. NH_3) fällen einen braunen im Ueberschuß des Fällungsmittels l. (bzw. unl.) Nd., der ein Platinoxyd zu sein scheint und frisch gefällt ll. in HCl ist, jedoch beim Auswaschen fast völlig durchs Filter geht, nach dem Waschen mit verd. KCl-Lsg. zwar nicht mehr, jedoch dann auch nicht mehr l. in HCl ist (außer wenigem der Reduktion entgangenem PtO). C. LEA (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 48, (1894) 401; *Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 121).

b) PtCl. *Platinmonochlorid.* α) *Wasserfrei* (?). — 1. Wärmetönung bei gewöhnlicher Temp.: $2Pt + Cl_2 = 2PtCl + 32.21$ Cal. L. WÖHLER u. S. STREICHER (*Ber.* 46, (1913) 1592); STREICHER (*Dissert., Darmstadt* 1913). — 2. Hält man braungrünes $PtCl_2$ genau und konstant auf 581° bis 583°, so beobachtet man hellgelbe Nebel und als Rückstand im Schiffchen neben dem Metall bisweilen ein hellgelbgrünes Prod., das Pt und Cl enthält und wohl PtCl ist. Die Ausbeute war wegen der starken Verflüchtigung für eine quantitative Analyse zu klein. — 3. Die Annahme der Existenz dieser Verb. wird dadurch bestätigt, daß die starke Sublimation der Chloride bei 500° und gleichzeitige Partialdruckverminderung des Cl durch Zumischung von CO_2 oder O (der sich hier gegen Pt indifferent verhält) vermindert wird, und man beobachtet, wie aus $PtCl_4$ zunächst das dunkelgrüne $PtCl_3$, dann das braungrüne $PtCl_2$ und endlich neben dem Metall ein grüngelbes Prod. entsteht. — Gef. nach (3) nach dem Abschlämmen vom schwereren Prod. in dem leichtesten 82.87 % Pt, 17.22 Cl; 79.29 Pt, 20.53 Cl; 88.00 Pt (ber. 84.62, 15.38). Wegen des geringen Existenzbereichs der Verb. (nur 1° bis 2° zwischen 581° und 583°), wegen der Aehnlichkeit seiner Zers.-Temp. mit der von $PtCl_2$ und wegen der Schwierigkeit des Abschlämmens vom Platinmetall konnte ein reines Prod. nicht zur Analyse gelangen. WÖHLER u. STREICHER; STREICHER.

β) *Mit x Mol. H_2O.* — 1. Bildet sich bei der Einw. von direktem Sonnenlicht auf sehr verd. Lsgg. von K_2PtCl_6. E. SONSTADT (*Proc. Chem.*

Soc. 14, (1898) 179). — 2. Man erhitzt eine Lsg. von K_2PtCl_6 in 10000 T. W. einige Tage lang unter zeitweisem Zusatz von Wasser. SONSTADT (*a. a. O.*, 25). — 3. Bei Anwendung von besonders getrocknetem $PtCl_4$ (statt des K_2PtCl_6) in 10000 T. W. erhält man eine kaum merkliche Rk., in 15000 T. W. einen geringen Nd., doch nicht so viel wie nach (2). Besser: Man dampft $PtCl_4$-Lsg. auf dem Wasserbade mit HNO_3 ab, löst den Rückstand in W., wiederholt das Abdampfen zwei- oder dreimal (wobei das $PtCl_4$ nicht merklich zers. wird und nur etwas HNO_3 statt des gewohnten HCl zurückhält) und erhitzt das $PtCl_4$ mit 10000 T. Wasser. SONSTADT (*a. a. O.*, 25). — Der nach (2) gelbe, nach (3) etwas dunklere unkristallinische Nd. von $PtCl,xH_2O$ (Ausbeute nach (2) etwa $^5/_8$ der theoretischen) läßt sich nur schwierig sammeln, da er zunächst durch das Filter läuft, bis alle Poren verstopft sind, und die Filtration dann außerordentlich langsam ist. Man darf nicht auf dem Filter trocknen, spült vielmehr, soweit als möglich, in eine Schale und verdunstet das W. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade ist das Prod. braun, enthält aber immer noch W., dessen letzte Spuren sich kaum vor beginnender Zers. entfernen lassen. Die wasserfreie Verb. ist schwarz oder fast schwarz. Die wasserhaltige wird beim Behandeln mit konz. Na_2CO_3-Lsg. auf dem Wasserbade braun und in geringem Maße gelöst. Doch ist der braune Rückstand nur teilweise entwässert und nimmt nach dem Waschen und Stehen an der Luft wieder seine ursprüngliche Farbe an. Die Na_2CO_3-Lsg. scheidet das Salz beim Verdünnen oder beim langen Stehen an der Luft wieder unverändert ab. Ll. in HCl, mäßig l. in h. verd. H_2SO_4, anscheinend ohne Zers. Nach (2) in sehr viel mäßig verd. HNO_3 l. zu einer dunkelbraunen Fl., die beim Verdampfen auf dem Wasserbade, bis kein Geruch nach Säure mehr wahrnehmbar ist, einen dunkelbraunen Rückstand hinterläßt. Dieser ist l. in h. W. zu einer dunkelbraunen klaren Fl., die bei weiterem Erhitzen plötzlich die gesamte Menge des ursprünglich in HNO_3 gelösten Salzes, außer geringen in Lsg. verbleibenden Verunreinigungen, abscheidet. Der Nd. ist nach dem Sammeln auf dem Filter dunkler als zuvor, orangefarbig. Das Filtrat ist frei von Pt. Doch löst sich bei fortgesetztem Waschen mit W. das Salz etwas, sodaß die filtrierte Fl. getrübt wird. Nach (3) wl. in HNO_3. Nach dem Verdunsten der damit erhaltenen Lsg. über dem ungelösten Teil erhält man mit W. nur eine schwache Lsg., die das Salz beim Konzentrieren langsam absetzt. Nach dem Verdampfen der wss. Lsg. unl. in W., außer (wie bei (2)) bei fortgesetztem Waschen. — Ein durch Lösen in HNO_3, Verdampfen und Lösen in W., wie oben beschrieben, nach (2) erhaltenes Prod., 0.2575 g, wog nach vorsichtigem Erhitzen, bis keine Feuchtigkeit mehr abgegeben wurde, 0.2315 g, die bei starkem Erhitzen 0.1945 g Pt, entsprechend 0.229 g PtCl, hinterließen. Gef. nach (3) in 0.1549 g wasserfreiem Salz (aus 0.1700 g wasserhaltigem) 0.1316 g Pt, entsprechend 0.1552 g PtCl. SONSTADT (*a. a. O.*, 25).

B. $PtCl_2$. *Platochlorid.* — 1. Man erhitzt Platinschwamm in trockenem Cl auf 240° bis 250°. Bei 200° fast keine Einw. Bei 300° ist die Ausbeute nicht größer. P. SCHÜTZENBERGER (*Ann. Chim. Phys.* [4] 21, (1870) 351). — 2. Man läßt Cl bei 1400° auf Pt wirken und scheidet das $PtCl_2$ auf einem mit W. gekühlten Rohr ab, bevor es sich bei den höheren Tempp. zers. kann. TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* 84, (1877) 947). — 3. In einer Kette Pb | festes Bleichlorid | Cl (an Pt) bildet sich schon bei geringer Erwärmung $PtCl_2$. M. KATAYAMA (*Z. physik. Chem.* 61, 566; *C.-B.* 1908 I, 1513). — 4. Man löst Platinschwamm in konz. HCl auf dem Wasserbad unter fortwährendem Einleiten von Cl und dampft die dunkle Lsg. ein. K. SEUBERT (*Ann.* 207, (1881) 17). — 5. Man erhitzt $PtCl_4$ auf 440° im Cl-Strom, L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 459); lufttrocknes $PtCl_4,xH_2O$ im Sandbade, bis es sich in eine dunkelbraune M. umgewandelt hat, zerreibt diese zu einem ganz feinen Pulver und erhitzt,

in einer Porzellanschale flach ausgebreitet, über direktem Feuer, bis die M. deutlich grüngrau geworden ist. Der Uebergang ist außerordentlich leicht zu erkennen. Unterbricht man die Arbeit, so löst W. nur Spuren von unzers. $PtCl_4$, während HCl fast die gesamte M. aufnimmt und jedenfalls nur geringe Spuren von metallischem Pt hinterläßt. CH. GORDON (*Ber.* **3**, (1870) 178). Es ist viel günstiger, von $PtCl_4$ auszugehen, als H_2PtCl_6 [s. die folgenden Darstt.] anzuwenden, da das letztere sich nur schwierig durch langes Kochen und anhaltendes Einleiten von SO_2 zu H_2PtCl_4 reduzieren läßt. L. WÖHLER u. F. MARTIN (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 792). — 6. Man erhitzt zur Trockne verdampftes und gepulvertes H_2PtCl_6 in einer Porzellanschale unter öfterem Umrühren bis zum Schmp. des Sn, BERZELIUS (*Pogg.* 8, (1826) 179), und entzieht durch W. etwa unzers. gebliebenes H_2PtCl_6. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 5, (1817) 392). — 7. Man erhitzt H_2PtCl_6 15 Stunden in trocknem HCl auf den Sdp. des Hg und ersetzt dann das HCl durch trockne Luft. [Ueber einen ferneren, aber erfolglosen Vers. zur Darst. von reinem $PtCl_2$ s. das Original.] W. A. SHENSTONE u. C. R. BECK (*Proc. Chem. Soc.* 9, (1893) 38; *Chem. N.* 67, (1893) 116 [II]). — 8. Erhitzt man H_2PtCl_6 so gelinde, daß ein größerer Teil unzers. bleibt, so löst sich der Rückstand völlig in W. zu einer dunkelbraunen, fast undurchsichtigen Fl., weil das $PtCl_2$ durch Vermittlung des H_2PtCl_6 in W. l. wird. Ersteres fällt beim Abdampfen der Lsg. als braunes Pulver nieder, in umso größerer Menge, je mehr man die Fl. konz. Wenn man zur Trockne abdampft und mit k. W. auszieht, so bleibt fast das gesamte braune Pulver ungelöst. MAGNUS (*Pogg.* **14**, (1828) 239). Filtriert man das nach dem ersten Abdampfen fallende braune Pulver nach dem Abgießen der Mutterlauge und wäscht, so bildet sich leicht ein Oxychlorid, denn die Analyse ergibt ein zu hohes At.-Gew. für das Pt (200.78 bzw. 204.17). SEUBERT (*a. a. O.*, 6). In bester Ausbeute durch Erhitzen von getrocknetem und gepulvertem Platinichlorid [wohl H_2PtCl_6] in einem Kolben in Phenanthrendampf, während das gebildete Cl durch einen schnellen CO_2-Strom fortgeführt wird. Erst nach 2 bis 3 Tage langem Erhitzen scheidet das entweichende Gas kein J mehr aus seinen Salzen aus. F. HOFFMANN (*Hydroxylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg* 1889, 38). Die Zers. von H_2PtCl_6 durch Wärme erfolgt nur in der Leere quantitativ. PIGEON (*a. a. O.*, 446). — 9. Um von Pt freies $PtCl_2$ zu gewinnen, löst man die durch Erhitzen von H_2PtCl_6 auf 230° bis 240° erhaltene Verb. in h. konz. HCl auf, verjagt die Säure und süßt mit W. aus. SEUBERT (*a. a. O.*, 6). — 10. Man erhitzt $H_2PtCl_6,6H_2O$ im Sandbad in einer flachen Porzellanschale anhaltend bis auf 300°, unterbricht das Erhitzen erst dann, wenn das rückständige lebhaft grüne $PtCl_2$ das aus dem angewendeten Pt ber. Gew. angenommen hat, und zieht noch unzerlegtes $PtCl_4$ mit sd. W. aus. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3]; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 261; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1876**, No. 7, 12). — 11. Man erhitzt $H_2PtCl_6,6H_2O$ in der Leere bei Ggw. von KOH auf den Sdp. des Quecksilbers. PIGEON. — 12. Durch Einw. von J auf Lsgg. von $PtCl_4$. FR. GRAMP (*Ber.* **7**, (1874) 1723).

Dunkelolivgrünes staubiges, V. MEYER u. C. MEYER (*Ber.* **12**, (1879) 1429), graugrünes (bei Verunreinigung durch $PtCl_4$ graubraunes), W. PETERS (*Ber.* **41**, (1908) 2183; *Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 167), nach (4) braunes feines, SEUBERT, nach (6) grüngraues, BERZELIUS, nach (8) braunes, BERZELIUS, MAGNUS, nach (11) grünlichgraues Pulver, PIGEON, nach (12) gelbe Kristalle. GRAMP. Ueber die Farbe im Vergleich mit der von $PtCl_4$ inbezug auf eine Regel s. W. ACKROYD (*Chem. N.* 67, 64; *C.-B.* 1893 I, 508). D. 5.87. BÖDECKER. DD. 251 (ber. 268). J. DEWAR u. A. SCOTT (*Rep. Brit. Assoc.* 1881, 597; *Wied. Ann. Beibl.* 7, (1883) 149). Magnetisierungszahl bzw. Atommagnetismus bei 15° -0.029×10^{-6} bzw. -0.005×10^{-6}. ST. MEYER (*Ber. Wien.*

Akad. [IIᵃ] 108, (1899) 876). — Hitze zers. zu Pt und Chlor. BERZELIUS. Läßt in Cl erst oberhalb 400° sein Gew. unverändert. L. WÖHLER u. W. MARTIN (*Ber.* 42, (1909) 3959). Wärmetönung bei gewöhnlicher Temp.: $2PtCl + Cl_2 = 2PtCl_2 + 32.17$ Kal. Zers.- bzw. Bildungs-Temp. 582°. Die Zus. ist bei 560° noch unverändert, doch ist die Verflüchtigung bereits sehr groß. Der Gewichtsverlust ist für die gleiche Zeit bei 560°, 570° und 580° annähernd gleich groß, steigt aber bei 590° auf mehr als das Doppelte und zeigt dadurch Zers. an, die auch durch die Analyse des Rückstands bestätigt wird. Hält man die Temp. im schnellen Cl-Strom genau und konstant auf 581° bis 583°, so beobachtet man hellgelbe Nebel und im Schiffchen als Rückstand neben dem Metall bisweilen eine hellgelbgrüne Verb., wohl PtCl [S. 285]. L. WÖHLER u. S. STREICHER (*Ber.* 46, (1913) 1592); STREICHER (*Dissert., Darmstadt* 1913). $PtCl_2$ als Quelle für reines Cl (durch Zers. beim Erhitzen) für DD.-Bestt.: F. P. DUNNINGTON (*Chem. N.* 40, (1879) 49, 69, 155, 225; *J. B.* 1879, 51). Liefert beim Erhitzen zur Zers. ein deutliches Sublimat, G. MATTHEY (*Proc. Roy. Soc.* 28, (1879) 464), SHENSTONE u. BECK (*J. Chem. Soc.* 61, (1892) 445 [I]), das nicht stets die Eigenschaften von $PtCl_2$ besitzt, bisweilen ein gelbliches schmelzbares Prod. ist, das durch etwas stärkeres Erhitzen zu einer roten festen unschmelzbaren M wird, bisweilen gleich die rote M. ist. SHENSTONE u. BECK (I). Addiert im Eudiometer von H. LEY u. G. WIEGNER (*Z. Elektrochem.* 7, (1905) 590) bzw. WIEGNER (*Dissert., Leipzig* 1906) bei 26° bzw. 20° und 749 bzw. 754 mm langsam unter Hellgrau- bis Weißfärbung 5.034 bzw. 4.856 Mol. NH_3, von denen in der Leere 3.940 bzw. 3.946 Mol. behalten werden. Bei 25° und 754.5 mm werden dann 1.148 Mol. bzw. bei 20° und 754 mm 0.967 Mol. wieder aufgenommen. PETERS. — W. benetzt, wie einen fetten Körper, kaum. BERZELIUS. Nach (8) nach dem Abgießen der H_2PtCl_6 enthaltenden Fl. unl. in W., aber l. in der Mutterlauge bei W.-Zusatz. MAGNUS. Wss. KOH bildet PtO,xH_2O und KCl. Sd. Königswasser und bei Zutritt der Luft auch HCl bilden H_2PtCl_6. Unveränderlich in HNO_3, H_2SO_4 und Wasser. BERZELIUS. Das braune nach (8) ist viel leichter l. in HCl als das grüngraue. MAGNUS. Die Lsg. in w. konz. HCl, die zweckmäßig als Platochlorosäure bezeichnet wird, enthält stets einige Prozente H_2PtCl_6, da die Platochlorosäure leicht (noch leichter als ihre Salze) unter Abscheidung von Pt in jenes übergeht. NILSON. Unl. in Aceton. W. EIDMANN (*Ein Beitrag zur Erkenntnis des Verhaltens chem. Verbb. in nichtwss. Lsgg., Dissert., Gießen* 1899; *C.-B.* 1899 II, 1014). L. in $BiCl_3$-Lsg. mit brauner Farbe; hat darin das Mol.-Gew. 258.8, 260.8 (ber. 265.71). L. RÜGHEIMER u. E. RUDOLFI (*Ann.* 339, (1905) 342). — Das aus dem Prod. nach (7) entwickelte Gas besteht zu 99.84% aus Chlor. SHENSTONE u. BECK (II). Nach irgendwelchen bisher bekannten Methoden dargestelltes $PtCl_2$ enthält gewöhnlich eine geringe Menge basisches Prod. [Einzelheiten im Original.] Das durch Erhitzen entwickelte Cl ist mit HCl, O und W. (und vielleicht auch Spuren von N) in verschiedenen Mengenverhältnissen verunreinigt. Das aus 3 verschiedenen Proben ((α) deutsches Handels-Prod., (β) gewonnen durch Erhitzen von H_2PtCl_6 in trockner filtrierter Luft, (γ) dargestellt nach PIGEON durch tagelanges bruchstückweises Erhitzen von H_2PtCl_6-Kristallen mit einem großen Ueberschuß von festem K_2CO_3 auf 100° bis 200° und den Sdp. des Hg) entwickelte Gas enthält (α) 98.52% Cl, 0.61 HCl, 0.81 O, (β) 97.51 Cl, 1.66 HCl, 0.77 O, (γ) 96.89 Cl, 1.95 HCl, 1.13 O. SHENSTONE u. BECK (II, 451, 450).

		V. MEYER u. C. MEYER.			PIGEON.	BERZELIUS.	MAGNUS.		VAUQUELIN.	PIGEON.
		nach			(5)	(6)	(6)	(7)	(7)	(11)
Pt	73.31	73.61	73.39	73.43	71.28	73.3	73.62	74.05	72.5	73.33
Cl	26.69	26.35	26.15		28.53					26.27
$PtCl_2$	100.00				99.81					99.70

Die [nicht angeführten] Analysen des nach (2) erhaltenen Prod. bestätigen die Formel $PtCl_2$. TROOST u. HAUTEFEUILLE.

C. $PtCl_3$. *Platintrichlorid.* [*Platychlorid.*] — 1. Man läßt auf 1.8795 g Pt bei 360° Cl 6 Stunden lang einwirken und läßt schnell im Cl erkalten. L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 452). [Diese Literaturstelle ist im folgenden mit *a. a. O.* gemeint.] — 2. Man erhitzt $PtCl_2$ in Cl auf 390° bis 400°. L. WÖHLER u. W. MARTIN (*Ber.* **42**, (1909) 3959); MARTIN (*Dissert., Karlsruhe* **1909**). Wärmetönung bei gewöhnlicher Temp. $2PtCl_2 + Cl_2 = 2PtCl_3 + 26.2$ Kal. L. WÖHLER u. S. STREICHER (*Ber.* **46**, (1913) 1592); STREICHER (*Dissert., Darmstadt* **1913**). — 3. (Weniger gut als nach (2)). Man erhitzt rostbraunes fein gepulvertes $PtCl_4$ im Rose-Tiegel in einem großen Reagier-Cylinder in trocknem, von HCl freiem Cl im Metallbad auf 390° 10 Stunden lang. [Einzelheiten bei MARTIN.] WÖHLER u. MARTIN; MARTIN. — 4. Nach Erhitzen von H_2PtCl_6 auf 220° bis 250° erhält man mit W. eine dunkelrote Lsg., in der sich $PtCl_3$ als Dissoziations-Prod. von $PtCl_4$ vermuten läßt. MAGNUS bei BERZELIUS (*Lehrb.*, 5. Aufl., **1844**, III, 971). — Nach (2) oder (3) fast schwarzes etwas grünstichiges Pulver, deutlich zu unterscheiden von $PtCl_2$ und von $PtCl_4$. WÖHLER u. MARTIN. Zers.- bzw. Bildungs-Temp. 435° (bei 440° Verlust, bei 430° Aufnahme von Cl). WÖHLER u. STREICHER; STREICHER — H reduziert in der Kälte. Wl. in h. W. erst nach Tagen mit allmählicher Gelbfärbung des W., sofort l. in sd. W. zu einer tief braunroten sauer reagierenden Fl., die wohl H_2PtOCl_3 enthält und teilweise hydrolytisch in ein Oxychlorid und HCl sich spaltet. Aus der Lsg. ist die Abscheidung der Verb. nach dem Eindampfen in der Leere, erst bei 60°, danach bei 100°, noch möglich. Selbst in konz. HCl bei Zimmer-Temp. fast ganz unl., erst beim Erwärmen schnell gel. unter Gelbfärbung der Fl., die aber nur noch ein Gemisch von $PtCl_4$ und $PtCl_2$ enthält. Ll. (infolge Komplex-B.) in wss. KJ-Lsg. zu einer dunkelbraunen Fl. A. reduziert in wss. Lsg. unter B. von Aldehyd zu Metall. WÖHLER u. MARTIN.

		PIGEON.	WÖHLER u. MARTIN.			
	nach	(1)	(2)		(3)	
Pt	64.68	64.76				
Cl	35.32	35.24	35.44	35.45	35.56	35.36
$PtCl_3$	100.00	100.00				

D. $PtCl_4$. *Platinichlorid.* a) *Wasserfrei.* — 1. Kann, wenn auch nur in sehr geringem Maße, durch Einw. von Cl auf Pt erhalten werden. [Ausführliche Angaben s. S. 166.] PIGEON (*a. a. O.*, 453; *Compt. rend.* **108**, (1889) 1009; *Bull. soc. chim.* [3] **3**, (1890) 365). Bildungswärme + 59.4 bzw. 59.8 Kal. PIGEON (*a. a. O.*, 482; *Compt. rend.* **110**, (1890) 80). — 2. Die Ausbeute ist nicht viel besser als nach (1), wenn man Pt mit $AsCl_3$ im zugeschm. Rohr erhitzt. A. GUTBIER u. F. HEINRICH mit L. VON MÜLLER u. J. LIEBERS (*Z. anorg. Chem.* **81**, (1913) 378). — 3. Man mischt 1 g Platinschwamm mit etwas weniger als demselben Gew. Se (158 T. Se : 194 T. Pt), bringt in ein dickes Glasrohr, das man bis zu einem Drittel seiner Höhe mit $AsCl_3$ füllt, leitet einen trocknen schnellen Cl-Strom hindurch und erhitzt allmählich im Oelbad bis zum Sieden der Fl., läßt nach $^1/_2$ Stunde, wenn die zuerst strohgelbe Fl. orangefarbig geworden ist, immer unter Durchleiten von Cl, erkalten, schm. die Röhre zu, erhitzt mehrere Stunden im Oelbad auf 250°, dekantiert nach dem Erkalten die hellgelbe Fl. von einer orangegelben kristallinischen M., die mit einigen farblosen Kristallen gemengt ist, wenn Se im Ueberschuß vorhanden war, verjagt die letzten Spuren $AsCl_3$ durch Erhitzen auf 100° in der Leere, wobei eine krist. Doppel-Verb. von $PtCl_4$ und $SeCl_2$ [S. 317] zurückbleibt, erhitzt allmählich im Cl-Strom auf 360° und hält diese Temp. mehrere Stunden fest. Erhitzt man auf 440°, so erhält man fast reines $PtCl_2$ [S. 286]. $PtSe_2$, statt des Gemenges von Pt und Se, wird von Cl nicht angegriffen. Bei Abwesen-

heit des Se wird nach obiger Darst. nur ein Teil (etwa $^2/_3$) des Pt vom Cl angegriffen. PIGEON (*Compt. rend.* 108, (1889) 1009; *a. a. O.*, 459). — 4. Man mengt Pt und $SeCl_4$ in mol. Verhältnissen, erhitzt mit $AsCl_3$ im zugeschm. Rohr, vertreibt $AsCl_3$ zunächst durch Dekantieren, dann durch Erwärmen in der Leere auf 100° und erhitzt den Rückstand in Cl auf etwa 360° zur Verflüchtigung des $SeCl_4$. So gelingt die völlige Ueberführung des Pt in $PtCl_4$. Bei Abwesenheit von $SeCl_4$ ist die Ausbeute nicht viel besser als bei Einw. von Cl auf Platin. GUTBIER u. HEINRICH. — 5. Bildet sich, wenn man Sulfurylchlorid mehrere Tage lang auf Platindraht im zugeschm. Rohr bei 150° einwirken läßt. H. B. NORTH (*Bull. soc. chim.* [4] 9, (1911) 647). — 6. Läßt sich durch allmähliches Erhitzen von $PtCl_4,5H_2O$ in der Leere bei Ggw. von KOH im Oelbad auf 215° darstellen. PIGEON (*a. a. O.*, 455). — 7. Man behandelt durch Lösen von Platinschwamm in Königswasser und mehrmaliges Abdampfen der Fl. mit HCl auf dem Wasserbade erhaltenes H_2PtCl_6 wie das aus $(NH_4)_2PtCl_6$ erhaltene Prod. GUTBIER u. HEINRICH (*a. a. O.*, 380). — 8. Man engt reines H_2PtCl_6 auf dem Wasserbade möglichst ein, gießt in ein Porzellanschiffchen, in dem die M. erstarrt, bringt noch w. in ein Glasrohr in einem Diphenylaminbad [Apparatur im Original] und erhitzt unter langsamem Durchleiten von trocknem Cl auf 275°. Dabei schm. H_2PtCl_6, gibt dann unter langsamem Aufschäumen zunächst W., darauf allmählich HCl ab und erstarrt schließlich wieder zu einer in der Hitze schwarzbraunen kristallinischen M. Die Rk. ist nach etwa $^1/_2$ stündigem Erhitzen beendet. A. ROSENHEIM u. W. LOEWENSTAMM (*Z. anorg. Chem.* 37, (1903) 403). Bei weitem bestes Verf. GUTBIER u. HEINRICH (*a. a. O.*, 380). — 9. Man erwärmt H_2PtCl_6 in einem gewöhnlichen niederen Kölbchen im Oelbad auf 200°, pulvert die erhaltene braune Kruste und erhitzt dann erst zur Entfernung der letzten Reste W. und HCl bis auf 275°. L. WÖHLER mit F. MARTIN (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 770). — 10. Man leitet Cl bei 110° in die wss. Suspension von $(NH_4)_2PtCl_6$, erhitzt die Kristalle von $H_2PtCl_6,6H_2O$ im Schiffchen in einem Rohr unter Durchleiten von Cl allmählich, wobei sie, von 60° an, in ihrem Kristallwasser schm., die M. darauf aufwallt und dann allmählich fester wird, danach (immer unter Durchleiten von Cl) stärker bis auf 360°. Endlich bleibt ein braunes Prod. zurück. PIGEON (*a. a. O.*, 441; *Compt. rend.* 110, (1890) 79). Dabei geht, wenn man die Temp. langsam steigert, die Ueberführung des H_2PtCl_6 in $PtCl_4$ ziemlich ruhig vor sich: Die M. schm. zunächst, schäumt dann unter Abgabe von W. und HCl etwas auf und erstarrt darauf (α). Besonders ruhig erfolgt die Umwandlung, wenn man (ebenfalls nach Angaben von PIGEON) das $H_2PtCl_6,6H_2O$ vor dem Erhitzen in Cl durch mehrtägiges Stehenlassen in der Leere neben KOH in $H_2PtCl_6,2H_2O$ umwandelt (β). GUTBIER u. HEINRICH (*a. a. O.*, 379, 380); L. VON MÜLLER (*Zur Kenntnis der Platinmetalle, Dissert., Erlangen* 1912, 21). — 11. Man leitet unter Erhitzen im Luftbad trocknen HCl über trocknes H_2PtCl_6 in einem gewogenen Porzellanschiffchen im Glasrohr, bringt nach Beendigung der Rk. schnell in ein Wägerohr und läßt im Exsikkator erkalten. Dabei wurde bei (α), (β) und (γ) auf 170° bis 200° erhitzt, was die B. von etwas $PtCl_2$ zur Folge hatte, bei (δ) 15 Stunden genau auf 165°. W. PULLINGER (*J. Chem. Soc.* 61, (1892) 423; *Proc. Chem. Soc.* 8, (1892) 54). So erhält man kein reines Prod., ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*a. a. O.*, 403), sondern ein Gemenge von $PtCl_2$ und $PtCl_4$. GUTBIER u. HEINRICH (*a. a. O.*, 379). — 12. Man gießt in h. H_2PtCl_6-Lsg. die entsprechende Menge KJ und läßt auf das schwarze krist. gut auswaschbare PtJ_4 im Oelbad Cl einwirken. Dabei bleibt sehr wenig J im Rückstand: 100 T. PtJ_4 (die 27.84 T. Rückstand statt 27.74 T. hinterließen) gaben nach der Einw. des Cl eine braune M. vom Gew. 47.22 (ber. 46.93). PIGEON (*a. a. O.*, 448).

Nach (5) rotbraune Kristalle. NORTH. Nach (8) rotbraune kleine unregelmäßige Tafeln. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*a. a. O.*, 404). Nach (8) oder (10) in der Hitze dunkelbraune, nach dem Erkalten mehr rotbraune bis braune kleine unregelmäßige Tafeln. GUTBIER u. HEINRICH (*a. a. O.*,

381). Nach (9) rotes Pulver. WÖHLER u. MARTIN. Sehr hygroskopisch, WÖHLER u. MARTIN, nicht, PULLINGER, nicht sehr. Nimmt aber doch an der Luft allmählich W. auf, ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM, GUTBIER u. HEINRICH, indem es unter Hellgelbfärbung in $H_2PtOCl_4,4H_2O$ [S. 305], ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM, zuerst in $PtCl_4,H_2O$ und dann in $PtCl_4,5H_2O$ [S. 293], GUTBIER u. HEINRICH, übergeht. — Mindestens beständig bis 360°. PIGEON (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1011). Wird in einer Atm. von Cl erst oberhalb 275° zers. WÖHLER u. MARTIN (*Ber.* **42**, (1909) 3959). Wärmetönung bei gewöhnlicher Temp. $2PtCl_3 + Cl_2 = 2PtCl_4 + 23.55$ Kal. Zers.- bzw. Bildungs-Temp. 370° (verliert bei 374° etwas Cl, nimmt bei 364° wieder Cl auf). L. WÖHLER u. S. STREICHER (*Ber.* **46**, (1913) 1592); STREICHER (*Dissert., Darmstadt* **1913**). Ist bei 360° noch durchaus beständig und zerfällt erst gegen 400° in $PtCl_2$ und Cl_2. GUTBIER u. HEINRICH (*a. a. O.*, 378). — Addiert in NH_3 (im Eudiometer) 6 Vol. NH_3 (gef. 5.847, 6.000), behält davon in der Leere 5 Mol. (gef. 4.838, 5.124) und nimmt dann in NH_3 wieder 1 Mol. (gef. 1.088, 0.946) auf. Die nach der Addition helle Anlagerungs-Verb. ist von der Einlagerungs-Verb. $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ zu unterscheiden. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 174). — Ll. in Wasser. PULLINGER. L. in W. unter starker Wärmeentwicklung, PIGEON (*a. a. O.*, 443), ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM, GUTBIER u. HEINRICH, und Hinterlassung einer sehr kleinen Menge eines sehr hell orangegelben Rückstands, der beim Erhitzen oder Zufügen einer geringen Menge einer beliebigen Säure verschwindet. [PtCl? (S. 285), L.] PIGEON. Lösungswärme 19.58 Kal. PIGEON (*a. a. O.*, 471, 482; *Compt. rend.* **112**, (1891) 791). Die wss. Lsg. reagiert auf Lackmus stark sauer und zers. Na_2CO_3-Lsg. schnell unter Entw. von CO_2. PULLINGER. Anscheinend wl. in Sulfurylchlorid. NORTH. Das Mol.-Gew. in $POCl_3$ ist bei Konzz. von 0.5410 bzw. 3.1874 bzw. 3.7114 : 171.23 bzw. 324.3 bzw. 320.10. G. ODDO (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **10**, I, 452; *C.-B.* **1901** II, 160). Wl. in A.; ll. [l., W. EIDMANN (*Dissert., Gießen* **1899**; *C.-B.* **1899** II, 1014)] in Aceton, Acetylaceton und vielen organischen Säureestern; unl. in Aether. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM.

		PIGEON.		GUTBIER u. HEINRICH.				ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM.		
	nach	(3)		(7)		(8)		(8)		
Pt	57.87	57.53	57.90	58.03	58.09	58.10	58.18	58.05	57.94	58.36
Cl	42.13	41.80		41.83		41.83	41.74	41.69	42.07	
$PtCl_4$	100.00	99.33								

		WÖHLER u. MARTIN.		PIGEON.	GUTBIER u. HEINRICH.				
	nach	(9)		(10)	(10, α)		(10, β)		
Pt	57.87			57.79	58.25	58.14	57.92	57.94	57.93
Cl	42.13	42.16	41.95	41.80	41.79		41.78	41.06	41.89
$PtCl_4$	100.00			99.59					

		PULLINGER. (11)			
	nach	(α)	(β)	(γ)	(δ)
Pt	57.86	57.36	57.52	57.98	57.82
Cl	42.14	41.32	41.24	40.65	
$PtCl_4$	100.00	98.68	98.76	98.63	

b) *Wasserhaltig.* α) *Mit nicht angegebenem Wassergehalt.* — 1. Bildet sich beim Auswaschen von (durch Reduktion von $PtCl_4$ mit Formalin dargestelltem) Platinmohr, der mehrere Stunden auf dem Filter gestanden hat und zum Teil getrocknet ist, mit ziemlich starker wss. HCl. Die intensiv gelbe Lsg. enthält reichlich Platin. J. W. MALLET (*Am. Chem. J.* **25**, 430; *C.-B.* **1901** II 19). — 2. Man läßt Königswasser auf ein Gemisch von $(NH_4)_2PtCl_6$ und Pt einwirken, indem man langsam erwärmt und die Temp. erst allmählich

zum Sieden steigert, und dampft ein: $2Pt + (NH_4)_2PtCl_6 + 10HNO_3 + 6HCl = 3PtCl_4 + 12H_2O + 6NO_2 + 6NO$. Da der erhaltene Rückstand in A. klar l. ist, kann er kein $(NH_4)_2PtCl_6$ mehr enthalten. L. Opificius (*Polyt. Notizbl.* **38**, (1883) 166; *Z. anal. Chem.* **23**, (1884) 207). — 3. Beim Reinigen des $PtCl_4$ des Handels von dem in ihm oft in beträchtlicher Menge vorhandenen $FeCl_3$ durch Fällen des Pt als Chloroplatinat mit einer konz. Lsg. von NH_4Cl und A., Abfiltrieren, Nachwaschen mit A. (bis der Nd. frei von Fe ist), Verglühen zu Platinschwamm, Lösen in Königswasser, wiederholtes Erhitzen mit HCl zur Vertreibung der überschüssigen HNO_3 und Eindampfen auf ein kleines Vol. zur Entfernung der überschüssigen HCl. J. Brown (*Z. anorg. Chem.* **47**, (1905) 315). Etwaige Verunreinigung mit $AuCl_3$ beseitigt man durch Ausschütteln der konz. wss. Lsg. mit Aether. W. Gintl u. B. Reinitzer (*Ber. österr. Ges. zur Förder. d. chem. Ind.* **1**, (1879) 17; *Dingl.* **234**, (1879) 432; *C.-B.* **1880**, 449; *Chem. N.* **43**, (1881) 25; **44**, (1881) 47). Ein Präparat, das sich klar in abs. A. löste, und das nach dem Glühen an verd. HNO_3 nichts abgab, enthielt dennoch nicht unerhebliche Mengen H_2SO_4. A. F. Hollemann (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 35). S. a. K. W. G. Kastner (*Arch. ges. Naturl.* **26**, (1834) 407). — Gibt beim 24-stündigen Erhitzen im Oelbad auf 150° zum größten Teil metallisches Pt und nur wenig $PtCl_2$. Ch. Gordon (*Ber.* **3**, (1870) 177). H reduziert das feste an der Luft unter 80° unter B. von H_2O und HCl. F. C. Phillips (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 232). Konz. H_2SO_4 gibt freies Cl und einen gelben Nd. D. Vitali (*L'Orosi* **12**, 225; *C.-B.* **1889** II, 399). HCl löst umso leichter, je konzentrierter sie ist. A. Ditte (*Compt. rend.* **91**, (1881) 986; *Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 551). Unl. in fl. HCl. D. Helbig u. G. Fausti (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **13**, 30; *C.-B.* **1904** I, 855). L. in Chinolin. E. Beckmann mit W. Gabel (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 236). Wird beim Erhitzen mit PbS entfärbt, oder liefert verwobene gelbe Nadeln. A. Levallois (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1667).

β) *Mit 1 Mol.* H_2O. – 1. Aus wasserfreiem $PtCl_4$ bei verhältnismäßig kurzem Liegen an der Luft. Gutbier u. Heinrich (*a. a. O.*, 381). — 2. Man erwärmt die Hydrate mit 4, 5 oder 7 Mol. H_2O in der Leere über geschm. KOH auf 100°. L. Pigeon (*Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, (1894) 457). — Hinterläßt beim Erwärmen auf 360° einen Rückstand von 75.69 % $PtCl_2$ (ber. 74.93). Pigeon. L. unter Erwärmung in Wasser. Gutbier u. Heinrich. — Gef. 54.80 % Pt, 39.54 Cl (ber. 54.99, 39.95). Gutbier u. Heinrich.

γ) *Mit 4 Mol.* H_2O. — Diese Zus. kommt der Verb. δ) von Norton zu. R. Engel (*Bull. soc. chim.* [2] **50**, (1888) 101; *Ann. Chim. Phys.* [6] **17**, (1889) 366). — Bildungswärme aus festem $PtCl_4$ und fl. $H_2O + 21.32$ Kal. L. Pigeon (*Compt. rend.* **112**, (1891) 792). — 1. Man versetzt in alkoh. Lsgg. Verb. δ) mit Uranylacetat, filtriert, wäscht mit A. und Ae. und trocknet über konz. H_2SO_4 in der Leere. A. Miolati (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1900) 463). — 2. Man läßt ε) in trockner Atm. verwittern. Pigeon (*a. a. O.*, 457). — 3. Aus ζ) beim Trocknen in der Leere über H_2SO_4. M. Blondel (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 98). — 4. Man löst in einer Lsg. von H_2PtCl_6 die zur Neutralisation der überschüssigen HCl nötige Menge PtO_2,xH_2O (dargestellt nach Fremy), filtriert und läßt verdunsten. Engel. — Nach (4) schöne nicht zerfließliche Kristalle. HCl (trocknes) verflüssigt bei 50° unter B. von H_2PtCl_6 und Hinterlassung eines weniger H_2O enthaltenden nicht analysierten $PtCl_4$. Engel. Lösungswärme —1.74 Kal. Pigeon. — Gef. (nach (2)) als Rückstand beim Erwärmen auf 360°: 65.12 % $PtCl_2$ (ber. 65.02). Pigeon (*a. a. O.*, 457).

		Miolati.		Engel.	
		nach (1)		(4)	
Pt	47.61	47.3	47.52	47.53	47.57
Cl	34.76	34.5	34.5	34.6	
H_2O	17.62				
$PtCl_4,4H_2O$	99.99				

δ) *Mit 5 Mol.* H_2O. — Hat die Konstitution $Cl_2.Pt.\frac{Cl_2.H}{O.H},4H_2O$, S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 352), $Pt(OH)_2Cl_2.2HCl,2H_2O$. G. WYROUBOFF (*Ann. Chim. Phys.* [8] **13**, (1908) 548). Die 5 Mol. H_2O sind nur Kristallwasser, da sie sich durch allmähliches Erhitzen auf 215° entfernen lassen, ohne daß die Gruppe $PtCl_4$ verändert wird. Erst beim Sdp. des Hg oder S entweicht Chlor. PIGEON (*a. a. O.*, 456). — 1. Aus wasserfreiem $PtCl_4$ beim langen Liegen an der Luft. GUTBIER u. HEINRICH (*a. a. O.*, 381). Hydratationswärme +21.42 Kal. PIGEON (*a. a. O.*, 482). — 2. Man vermischt die wss. Lsg. von 1 Mol. H_2PtCl_6 mit einer Lsg. von 2 Mol. $AgNO_3$, filtriert die gelbrote silberfreie Fl. vom gelben unl. AgCl, $PtCl_2$ ab, dampft ein, wobei reichliche Säuredämpfe entweichen, und läßt neben H_2SO_4 verdunsten. S. A. NORTON (*J. prakt. Chem.* [2] 2, (1870) 469; 5, (1872) 365; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **1**, (1871) 375; **4**, (1872) 312). So erhält man γ) nach: $H_2PtCl_6 + 2AgNO_3 = 2AgCl + 2HNO_3 + PtCl_4$. ENGEL. Man fällt reines H_2PtCl_6 (20 g) mit wenig mehr als 2 Mol. $AgNO_3$ in der Kälte, dekantiert, läßt absetzen, gießt das W. scharf ab, erhitzt den Nd. mit dem eingeschlossenen W. etwa eine Stunde auf dem Wasserbad, filtriert die erhaltene rotgelbe Fl. ab, verdunstet auf dem Wasserbade zur Syrupdicke und läßt erkalten. JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 350). Man behandelt H_2PtCl_6 mit $AgNO_3$. PIGEON (*a. a. O.*, 455). — Rote gut ausgebildete, anscheinend monokline Kristalle. NORTON. Verwittert in gewöhnlicher etwas trockener Luft. NORTON; JÖRGENSEN. Zerfließt nicht, NORTON, etwas an feuchter Luft. Verliert neben H_2SO_4 recht schnell 1, sehr langsam noch 1 Mol. H_2O. JÖRGENSEN. Verliert bei 100° 4 Mol. H_2O, NORTON, JÖRGENSEN; gef. etwa 16%, ber. für 4 Mol. 16.75, NORTON; das letzte Mol. H_2O erst bei völliger Zers. JÖRGENSEN. Bei vorsichtigem stärkerem Erhitzen hinterbleibt $PtCl_2$. NORTON. L. unter Erwärmung in Wasser. GUTBIER u. HEINRICH. Lösungswärme —1.84 Kal. PIGEON (*a. a. O.*, 471, 482). Die wss. Lsg. reagiert stark sauer. HCl gibt sofort H_2PtCl_6. JÖRGENSEN. NH_4Cl fällt die Lsg. langsam, JÖRGENSEN; erst bei längerem Stehen oder beim Erhitzen. NORTON.

			GUTBIER u. HEINRICH.	NORTON.	JÖRGENSEN.	PIGEON.	
			nach (1)	(2)	(2)	(2)	
Pt	198	46.05	45.29	45.5	46.13	45.17	45.23
4Cl	142	33.02	33.48	32.8	32.24		
$5H_2O$	90	20.93		21.6		21.60	
$PtCl_4,5H_2O$	430	100.00		99.9			
$2H_2O$		8.38			7.90		
$4H_2O$		16.75			16.82		

ε) *Mit 7 Mol.* H_2O. — Man verdunstet eine neutrale Lsg. von $PtCl_4$ in der Leere bei nicht zu hoher Temp. PIGEON (*a. a. O.*, 456).

		PIGEON.	
Pt	42.11	41.34	42.59
Cl	30.65	30.86	
H_2O	27.24		
$PtCl_4,7H_2O$	100.00		

ζ) *Mit 8 Mol.* H_2O. — Diese Zus. hat das wasserhaltige $PtCl_4$ nach BOEDEKER (*Beziehungen zwischen D. und Zus. bei festen und liquiden Stoffen, Leipzig* 1860; *J. B.* **1860**, 17). Da BOEDEKER nur das Pt bestimmte, ist es wohl möglich, daß er etwas entwässertes $H_2PtCl_6,6H_2O$, statt des vermuteten $PtCl_4,8H_2O$, in Händen hatte. ENGEL (*a. a. O.*, 100; 364). — 1. Man löst bei gewöhnlicher Temp. 1 Mol. PtO_2 in 2 Mol. HCl (so wie $PtCl_4,4H_2O$ von ENGEL dargestellt wird), läßt auskristallisieren und trocknet bei 15° an der freien Luft bis zur Gewichtskonstanz. M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 98). — 2. Man krist. $PtCl_4,5H_2O$ aus reinem W. um. BLONDEL. — Schlecht ausgebildete Nadeln mit Längsauslöschung. BLONDEL.

D. 2.431. Boedeker. Verliert in der Leere über H_2SO_4 4 Mol. H_2O (gef. 14.91 u. 14.80% nach (1), 15.00% nach (2), ber. 14.98). Blondel.

			Blondel.	
		nach	(1)	(2)
Pt	40.47	40.39	40.56	40.74
Cl	29.55	29.38	29.34	29.26
H_2O	29.98			
$PtCl_4,8H_2O$	100.00			

η) *Mit 10 Mol. H_2O.* — Diese Formel hat das gewöhnliche Platinichlorid nach W. W. Mather (*Am. J. sci.* (*Sill.*) 27, (1835) 262) und nach Protopoff bei H. Lawrow (*Z. Chem.* [2] 7, (1871) 616), nach letzterem braune große prismatische Kristalle. Wahrscheinlich hatten beide Forscher, die nur das Pt bestimmten, $H_2PtCl_6,6H_2O$ in Händen, das beim Glühen sehr annähernd dasselbe Gew. Pt wie $PtCl_4.10H_2O$ hinterläßt. Engel. — Man löst Pt in konz. Königswasser, dampft, nach dem Verjagen der HNO_3 durch Zusatz von HCl und Erhitzen, ab und läßt erkalten. Braunrote konzentrisch vereinigte Nadeln. — Gef. 36.91% Platin. Mather.

ϑ) *Lösungen.* ϑ¹) *Charakter.* — $PtCl_4$ besitzt die Funktion eines Säureanhydrids. Durch seine Vereinigung mit W. entsteht eine zweibasische Säure, wahrscheinlich von der Formel $H_2[Pt(OH)_2Cl_4]$ (*Tetrachlorplatinsäure*) (bzw. H_2PtOCl_4). A. Miolati (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 463). Die genaue Verfolgung der Neutralisation von $PtCl_4$-Lsgg. durch Basen (NH_3 oder NaOH) durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit ergibt, daß von den beiden vertretbaren H-At. nur das eine stark saure Eigenschaften hat. Miolati (*a. a. O.*, 451). Nach Analogieschlüssen mit H_2SeO_3 bei Leitfähigkeitsmessungen muß man für $H_2Pt(OH)_2Cl_4$ eine primäre Spaltung in die Ionen H und $[HPt(OH)_2Cl_4]$ annehmen. Miolati (*a. a. O.*, 451, 449). Die Grenzwerte des Aequivalentleitvermögens widersprechen der Auffassung, daß $PtCl_4,H_2O$ eine einbasische Säure von mäßiger Dissoziation in verd. Zustande ist, nicht. In hydrolysiertem Zustande erhält man bei großer Verd. ein Leitvermögen, als wenn ebensoviele H-Ionen vorhanden wären wie Cl-Ionen. F. Kohlrausch (*Z. physik. Chem.* 33, 267; *Ann. Phys. Beibl.* 24, (1900) 802). Die Zunahme der Leitfähigkeit von $PtCl_4$-Lsgg. beruht wohl auf einer Zers. in Chlorplatinsäure und ein an Cl ärmeres Prod.: $2[Pt(OH)_2Cl_4] \rightleftharpoons H_2PtCl_6 + Pt(OH)_2Cl_2$. Miolati (*a. a. O.*, 449). Daß $PtCl_4$ sich in W. nicht unverändert löst, vielmehr sofort eine stark saure, allmählich größer werdende Rk. auftritt (und zwar umso schneller, je verdünnter die Lsg. ist), kann durch $H_2Pt(OH)_2Cl_4 \rightleftharpoons H_2PtOCl_4 + H_2O$ gedeutet werden. Möglich, aber unwahrscheinlich, wäre auch $H_2PtOCl_4 = PtCl_4 + H_2O$ und $PtCl_4 + H_2O = PtOCl_2 + 2HCl$. [S. a. die Leitfähigkeitsmessungen.] J. Wagner (*Maßanalyt. Studien, Habilitationsschrift, Leipzig* 1898; *Z. physik. Chem.* 28, (1899) 66). — $PtCl_4$ tritt in wss. Lsg. mit 1 Mol. H_2O in engeren Zusammenhang und veranlaßt dessen leichte Spaltbarkeit, ganz wie die Anhydride der Sauerstoffsäuren. Es ist höchst wahrscheinlich kein Elektrolyt, bildet aber ein Zwischenglied zwischen den basischen Metallchloriden, die Salze und Elektrolyte sind, und den sauren, bei denen beim Zusammenbringen mit W. die Bestandteile sich sogleich unter starker Entw. von Wärme gegenseitig austauschen, sodaß HCl und eine O-Säure entstehen. Diesem Austausch unterliegt $PtCl_4$ nur mit starken basischen Oxyden und langsam. W. Hittorf u. H. Salkowski (*Z. physik. Chem.* 28, (1899) 554, 555). — Die Erscheinung, daß $PtCl_4$ in konz. wss. Lsg. beim Tropfen auf Filtrierpapier einen doppelten Ring von reinem W. und von verdünnterer Lsg. gibt, wird dadurch erklärt, daß es zwei verschiedene Hydrate gibt, die verschieden schnell diffundieren. L. Reed (*Chem. N.* 67, 261; *C.-B.* 1893 II, 139).

ϑ²) *Physikalische Eigenschaften.* — Die Lsg. ist rein gelb oder stark orangerot. H. Sainte-Claire Deville u. J. S. Stas (*Procès verbaux des séances de 1877 du comité international des poids et mesures, Paris* 1878, 155). — Die D. von p%ig. Lsgg. von $PtCl_4$ (das auf 100 T. $PtCl_4$ 2.24 T. freie HCl enthält)

ist nach H. PRECHT (*Z. anal. Chem.* 18, (1879) 512) [s. a. T. GERLACH (*Z. anal. Chem.* 27, (1888) 279)]:

p	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
D	1.009	1.018	1.027	1.036	1.046	1.056	1.066	1.076	1.086	1.097
p	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
D	1.108	1.119	1.130	1.141	1.153	1.165	1.176	1.188	1.201	1.214
p	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
D	1.227	1.242	1.256	1.270	1.285	1.300	1.315	1.330	1.346	1.362
p	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
D	1.378	1.395	1.413	1.431	1.450	1.469	1.488	1.500	1.523	1.546
p	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
D	1.568	1.591	1.615	1.641	1.666	1.688	1.712	1.736	1.760	1.785

Mol. Lösungsvolumen (v_m) dieser Lsgg. nach J. TRAUBE (*Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 38):

p	5	10	20	30	40	50
D	1.046	1.097	1.214	1.362	1.546	1.785
v_m	40.5	39.0	39.9	38.4	39.9	40.5

— Brechungsvermögen, bezogen auf W., 0.267. E. DOUMER (*Compt. rend.* 110, (1889) 40). Mol.-Refraktion 71.06, J. H. GLADSTONE (*Phil. Trans.* 160, (1870) I, 15, 26), 74.9. N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 52, (1895) 517). Refraktionsäquivalent 26.0, spez. Refraktionsenergie 0.132. GLADSTONE. Für verschieden konz. Lsgg. sind die Mol.-Refraktionen für die Linie α des H und die Linie D des Na: für Lsgg. von 39.40 %: 78.22 und 79.81, von 21.68 %: 77.57 und 79.03, von 8.10 %: 77.20 und 78.39. GLADSTONE u. W. HIBBERT (*J. Chem. Soc.* 67, (1895) 836). — Leitet die Elektrizität vorzüglich (unter Abscheidung von kristallinischem Pt). W. HAMPE (*Chem. Ztg.* 12, (1888) 171). Die elektrische Leitfähigkeit μ beträgt bei den Verdd. v [l auf 1 g-Mol. $PtCl_4$, $5H_2O$]:

v	100	200	400	800	1600
μ	183.4	203.4	234.9	276.6	323.0

und nimmt für die letzte Verd. in weiteren $1^3/_4$ Stunden auf 423.8 zu. Bei einer andern Lsg. von v = 200 war μ = 209.5 und nach 1 Stunde 218.2, nach $15^1/_4$ Stunden 263.3. C. DITTRICH bei WAGNER. Aequivalentleitvermögen λ und Leitvermögen $\varkappa$ einer p g Pt in 1 ccm enthaltenden Lsg. bei 20° nach W. DITTENBERGER u. R. DIETZ (*Wied. Ann.* 68, (1899) 856):

p	0.043169	0.04018	0.04001	0.03594	0.0096549	0.0096136
$\varkappa$	0.0135	0.0255	0.0235	0.0147	0.00517	0.00826
λ	30.6	62.2	57.5	39.8	52.2	83.7

Die elektrische Leitfähigkeit wss. Lsgg. ändert sich schnell mit der Zeit und hängt auch von der Verd. der ursprünglichen Lsg. ab. Bei 25° beträgt die Leitfähigkeit μ (in Siemens-Einheiten) bei den Verdd. v (l auf 1 g-Mol. $PtCl_4$):

v	32	64	128	256	512	1024	2048
μ_1	102.2	132.4	168.1	207.7	246.0	276.5	
μ_2	152.6	170.1	189.6	210.6	229.8	248.8	262.4
μ_3			197.5	220.1	240.5	260.9	271.2
μ_4	205.0	222.5	242.0	264.4	285.1	306.2	
μ_5	199.6	216.3	236.2	256.8	277.1	295.7	
μ_6	186.0	206.1	227.0	251.4	270.1		

Die Lsgg. μ_4, μ_5, μ_6 hatten mehrere Monate gestanden. Die Werte von μ_1 [Zahlen in $Ohm^{-1} \times ccm^{-1}$ im Original] wurden möglichst schnell nach dem Lösen des festen $PtCl_4$, $5H_2O$ erhalten. MIOLATI (*a. a. O.*, 448). Die für den Grenzwert des elek-

trischen Aequivalentleitvermögens erhaltenen Zahlen sind nicht vollkommen sicher. Die Hydrolyse nimmt mit steigender Konz. schnell ab: Sie vergrößert das Leitvermögen zwischen $^1/_{20}$ und $^1/_1$ n. auf das zwei- bis dreifache. [Ausführliche Angaben im Original, wo auch, S. 278, Temp.-Koeffizienten für das Leitvermögen angegeben sind.] KOHLRAUSCH (*a. a. O.*, 267; 802). — Auch die Lsg. von trocknem $PtCl_4$ in abs. A. leitet die Elektrizität gut (mit Abscheidung von Platinschwamm), die in trocknem Ae. (in dem $PtCl_4$ nur swl. ist) nur schwach. HAMPE.

ϑ^3) *Chemisches Verhalten.* — [S. a. S. 188ff. und bei H_2PtCl_6.] — Die Zers. wss. verd. Lsgg. beim Stehen, verfolgt durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit, wird durch die Einw. von Licht sehr stark beschleunigt. So fällt der Widerstand einer Lsg. der Konz. 1:1593 in der Kälte im Dunkeln in etwa 7 Tagen von 26.3 auf 19.6, während dieselbe Wrkg. am Tageslicht in $5^1/_2$ Stunde erreicht, in direktem Sonnenlicht in weniger als 1 Stunde überschritten wird. Selbst bei 100° wirkt das Licht auf die Zers. noch stark beschleunigend ein. G. FOUSSEREAU (*Compt. rend.* **103**, (1886) 250). Obwohl $PtCl_4,H_2O$ in wss. Lsg. auch im Dunkeln zers. wird, verfolgt durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit. (am wenigsten in elektrodenlosen Flaschen, sodaß wahrscheinlich die Elektroden, vielleicht auch die Wände, einen katalytischen Einfluß ausüben) ist die durch Licht bewirkte Hydrolyse viel stärker. Auerlicht, noch mehr aber Sonnenlicht wirken stark ein: Das Leitvermögen wächst in 14 Tagen auf das drei- bis vierfache des Ausgangswerts mit abnehmender Stärke, nach dieser Zeit tritt ein Stillstand ein; die Fl. opalisierte eine Spur. Je konzentrierter die Lsg. ist, desto geringer ist das prozentische Wachstum. Die Beleuchtung der Elektrode ist nicht wesentlich. Im sichtbaren Spektrum haben die brechbaren Strahlen den Hauptanteil an der Lichthydrolyse. Die Farbe der Lsg. geht nach dem Steigen des Leitvermögens aus hellem in lebhaftes Orange über. Die verdünntesten Lsgg. erfahren unter Ausscheidung eines ultramikroskopischen feinen, sich selbst nach Tagen nicht absetzenden Stoffes (vielleicht $Pt(OH)_4$) eine Zers., infolge deren sie opalisieren. Bei konz. Lsgg. bleibt das Opalisieren völlig aus. Hier ist die Menge des W. oder die dem Vorgang vorausgehende Ionendissoziation oder Hydrolyse nicht ausreichend, um die weitere Spaltung zu gestatten. [Ausführliche Angaben im Original.] KOHLRAUSCH (*a. a. O.*, 258; 801). [S. a. die Angaben bei H_2PtCl_6-Lsgg.] — Fügt man zu einer wss. mit Phenolphtalein versetzten $PtCl_4$-Lsg. NaOH oder $Ba(OH)_2$, so tritt die Rotfärbung auf, wenn nahezu 2 Aeqq. Alkali hinzugesetzt sind. [Zahlen im Original.] MIOLATI (*a. a. O.*, 450). Wirkt mit wechselnder Energie wie eine Oxydase. MARTINAND (*Compt. rend.* **148**, (1909) 183). BaO_2 reduziert das Gemenge mit Ag_2PtCl_6 zu Metall, das mit H_2PtCl_6 nicht. W. KWASNIK (*Arch. Pharm.* **229**, (1891) 580). Die Lsg. von Millon'scher Base in HCl gibt einen Nd. von $(NH_4)_2PtCl_6$. H. GERRESHEIM (*Ann.* **195**, (1879) 378). Ueber die Prodd. der Einw. von NH_3 auf die Lsg. des $PtCl_4$ s. die Angaben bei den Platiaken unbekannter Natur. Mit NH_4Cl oder KCl erhält man amorphe flockige, körnige oder kristallisierte, rein gelbe, schwefelgelbe oder orangefarbige Chloroplatinate. Diese sind bei niedriger Temp. aus verd. Pt-Lsg. und überschüssigem gesättigten NH_4Cl oder KCl rein gelb, sehr verteilt, flockig und ziemlich l. in der Mutterlauge mit starker rein gelber Farbe. Diese Chloroplatinate behalten, so lange sie amorph sind, ihre Löslichkeit in NH_4Cl, verlieren sie nach dem Uebergang in den körnigen, kristallinischen Zustand, der beim Erhitzen auf 100° sofort, beim Verweilen in der Lsg. der Alkalisalze mit der Zeit eintritt. Bei Ggw. von Chloriden anderer Platinmetalle verhält sich die Lsg. ebenso, doch sind die Verhältnisse außerordentlich kompliziert. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. J. S. STAS (*Procès verbaux des séances de 1877 du comité international des poids et mesures, Paris* **1878**, 155). AgCl wird von konz. und möglichst neutraler Lsg. von

$PtCl_4$ reichlich gelöst, krist. aber beim Verdunsten unverändert wieder aus. BIRNBAUM (*Z. Chem.* **10**, (1867) 528). — J reduziert zu $PtCl_2$. FR. GRAMP (*Ber.* **7**, (1874) 1723).

II. Platin, Chlor und Wasserstoff. *Platinchloride-Chlorwasserstoffe.* A. *Platochloridchlorwasserstoffe.* a) $HCl,PtCl_2,2H_2O$ (?). — Es liegt keine einheitliche Verb. vor, sondern ein Gemisch von $H_2PtCl_4,4H_2O$ und $PtCl_2$. P. KLASON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) Nr. 6, 19; *J. prakt. Chem.* [2] **67**, (1903) 18). — Man zers. $BaPtCl_4$-Lsg. mit der ber. Menge H_2SO_4, filtriert von $BaSO_4$ ab, verdampft zuerst bei 50°, dann in der Leere und trocknet über H_2SO_4 und KOH in der Leere. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1876**, No. 7, 12; *Nova Acta Upsal.* [3] **1877**, 46; *J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 290 [I]). — Dunkelbraun, amorph. Gibt bei 100° H_2O und HCl ab. Zerfließlich. Ll. in W. mit rotbrauner Farbe. NILSON. In der wss. Lsg. ist Trichlorplatosäure $H_2[Pt(OH)Cl_3]$ [S. 304] enthalten. A. MIOLATI und U. PENDINI (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 264). In der Lsg. befindet sich H_2PtCl_4,xH_2O. Davon verliert sie in der Leere beim Trocknen 1 Mol. HCl [vgl. unten die Analyse], bei 100° ein weiteres nebst H_2O, zuletzt sehr langsam. Gef. 20.57% Verlust an $H_2O + HCl$ (ber. 21.23); Gew. des rückständigen $PtCl_2$ 79.43 (ber. 78.77). NILSON. — Organische Salze der Säure s. bei C. LIEBERMANN u. C. PAAL (*Ber.* **16**, (1883) 529) und bei den Monamminplatosalzen des Typus $[PtACl_3]'$ (wo $A = NH_3$ oder einem Amin) bei den Platiaken.

				NILSON.	
H	1.0	0.29			
Pt	198.0	57.98	57.10		
3Cl	106.5	31.19		31.26	31.36
$2H_2O$	36.0	10.54			
$HPtCl_3,2H_2O$	341.5	100.00			

b) $2HCl,PtCl_2xH_2O$. *Bzw.* H_2PtCl_4,xH_2O. α) *Chloroplatosäure.* — Nach dem Trocknen in der Leere wahrscheinlich 4 Mol. H_2O. KLASON. — 1. Man löst $PtCl_2$ in sd. konz. HCl bei abgehaltener Luft. BERZELIUS; VAUQUELIN. Braunes $PtCl_2$ löst sich dabei viel leichter als graues. MAGNUS. — 2. Man versetzt h. gesättigte K_2PtCl_4-Lsg. mit der ber. Menge H_2PtCl_6 und filtriert vom ausgeschiedenen K_2PtCl_6 ab, das nur in Spuren gel. bleibt. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 297). — 3. Man erhitzt freies $H_2PtCl_6,6H_2O$ im Sandbad bis auf 300° in einer flachen Porzellanschale, unterbricht das Erhitzen erst, wenn das rückständige lebhaft grüne $PtCl_2$ das aus dem angewandten Pt ber. Gew. angenommen hat, zieht das noch unzers. $PtCl_4$ mit sd. W. aus und löst das zurückgebliebene $PtCl_2$ in w. konz. HCl, wobei nur wenig reduziertes Pt zurückbleibt. Die Lsg. enthält stets einige Prozent H_2PtCl_6 mit KCl oder NH_4Cl. NILSON (I, 261). — 4. Bei der Darst. der Verb. durch Reduktion von H_2PtCl_6 mittels SO_2 geht die Farbe bald von Goldgelb in Rot über. Man muß nach dieser Färbung beurteilen, ob die Reduktion vollständig ist oder nicht, aber auch ob sie nicht zu weit verlaufen ist, sodaß diese Methode nicht empfehlenswert ist. L. PIGEON (*Compt. rend.* **120**, (1895) 681). — 5. Besser als nach (3) sättigt man die Lsg. von 1 Mol. $H_2PtCl_6,6H_2O$ (517 g) genau mit 1 Mol. reinem trocknem $BaCO_3$ (197 g), gibt die Lsg. von 1 Mol. $BaS_2O_6,2H_2O$ (333 g) in dem dreifachen Gew. h. W. hinzu, erhitzt im halb verschlossenen Kolben (zur Vermeidung zu starken Verdampfens) auf dem Wasserbad 24 Stunden auf 100° und filtriert. Läßt sich nicht zur Kristallisation bringen und wird am besten durch Zusatz von 149 g KCl (2 Mol.) in K_2PtCl_4 übergeführt. PIGEON (*a. a. O.*, 682). — S. wegen der Darst. der Säure-Lsg. auch die Angaben bei den Salzen (K_2PtCl_4 usw.). — Die purpurote Lsg. hinterläßt beim Abdampfen braunes in W. unl. $PtCl_2$. VAUQUELIN. Ueber

das Verhalten beim Verdampfen der Lsg. s. a. die Angaben von NILSON (I, 260) und MIOLATI u. PENDINI bei der Darst. von $HCl,PtCl_2,2H_2O$ und $H_2Pt(OH)Cl_3$. Ist in salzsaurer Lsg. völlig beständig. Bei 10-stündigem Erhitzen im Einschlußrohr auf 120° läßt sich nicht die geringste Abscheidung von Pt wahrnehmen. Bei Abwesenheit größerer Mengen HCl zeigt sich aber ein Zerfall in H_2PtCl_6, Pt und HCl, der quantitativ wird, wenn man mit unzureichenden Mengen HCl oder gar in fast neutraler Lsg. erhitzt. Dabei entsteht aus H_2PtCl_4 durch hydrolytische Wrkg. vermutlich zuerst H_2PtOCl_2, das dann weiter in Pt und $PtCl_4,H_2O$ zerfällt. Denn, obwohl festes $PtCl_2$ bis 600° bis 700° in Cl von Atm.-Druck mehrere Stunden lang erhitzt werden kann, ohne sich zu zers., erfolgt Zers. beim Erhitzen mit W. im geschlossenen Rohr schon bei 120°. L. WÖHLER u. F. MARTIN (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 791). NaOH fällt aus der Lsg. schwarzes PtO,xH_2O. VAUQUELIN.

β) *Chloroplatinite.* $R^I_2PtCl_4$. — Zur Darst. der Salze aus der unreinen (noch etwas H_2PtCl_6 mit KCl oder NH_4Cl enthaltenden) Säure sättigt man sie mit der dem $PtCl_2$ entsprechenden Menge $BaCO_3$ genau, wobei das viel leichter als das $BaPtCl_4$ l. $BaPtCl_6$ in der Mutterlauge zurückbleibt, reinigt durch einmaliges Umkristallisieren und setzt mit dem betreffenden Metallsulfat um. Oder man stellt erst durch die genau ber. Menge H_2SO_4 die reine freie Säure dar. — Nur wenige Salze sind an der Luft beständig; die meisten zerfließen. Die Mehrzahl ist ll. in W. Sie kristallisieren erst bei großer Konz. der Lsgg., oft in schönen dunkelroten gut ausgebildeten großen und meßbaren Kristallen. Wenige nur sind wasserfrei. Die meisten enthalten Kristallwasser, oft in bedeutenden Mengen, das sie völlig oder zum Teil bei 100° verlieren, wobei sich mehrere zugleich in Chloroplatinit und freies Pt spalten. Wenige geben bei dieser Temp. auch HCl ab. Beim Abdampfen der Lsg. im Wasserbade bei Ggw. von freier HCl geht das $Pt^{\cdot\cdot}$ bisweilen zum Teil in $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ über. Dies geschieht unter Reduktion des Pt und B. von Chloroplatinat, sogar unter dem Rezipienten der Luftpumpe. NILSON (I, 263).

B. *Platintrichloridchlorwasserstoff.* $2HCl,PtCl_3$ [?]. — Läßt sich in freiem Zustande nicht gewinnen. Beim Einleiten von wenig Cl in gekühltes H_2PtCl_4 kann man aber durch sofortige Zugabe von CsCl die gebildete Sesquistufe durch Fällung von Cs_2PtCl_5 [siehe dieses] nachweisen, bevor ihre Zers. eintritt. L. WÖHLER u. F. MARTIN (*Ber.* **42**, (1909) 4103).

C. *Platinichloridchlorwasserstoffe. Wasserstoffplatinchloride.* a) $HCl,PtCl_4,2H_2O$. — Ist $H_2Pt(OH)Cl_5$ [S. 305]. A. MIOLATI u. J. BELLUCCI (*Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 210). — Bildungswärme des krist. aus $PtCl_4$ und $HCl,2H_2O$ +10.46 Kal. L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 468, 482 [im Folgenden mit *a. a. O.* bezeichnet]). — Man erhitzt $H_2PtCl_6,6H_2O$ in der Leere in Ggw. von KOH [Versuchsanordnung im Original] 2 bis 3 Tage lang im Wasserbad auf 100°, wobei die Kristalle bei 60° in ihrem Kristallwasser schmelzen und eine sehr fl. Fl. geben, die dann Blasen entwickelt und endlich fest wird. PIGEON (*a. a. O.*, 446). — Rötlichbraune kristallinische Masse. PIGEON.

b) $2HCl,PtCl_4,xH_2O$. *Bzw.* H_2PtCl_6,xH_2O. (*Hexa-*)*Chloroplatinisäure.* α) *Mit 4 Mol.* H_2O. — Man gießt konz. H_2SO_4 in der Kälte zu einer konz. salzsauren $PtCl_4$-Lsg., filtriert und trocknet auf porösem Porzellan. — Gelber Nd. von gut ausgebildeten mkr., energisch auf das polarisierte Licht wirkenden Kristallen. PIGEON (*a. a. O.*, 444).

a)		Pigeon.	
Pt	47.62	47.61	47.31
Cl	43.33	43.26	43.49
$2H_2O+H$	9.05		
$HPtCl_5,2H_2O$	100.00		

b, α)		Pigeon.
Pt	40.45	40.07
Cl	44.18	44.78
H_2O+H	15.37	
$H_2PtCl_6,4H_2O$	100.00	

β) Mit 6 Mol. H_2O. — Hierher gehören wahrscheinlich die Angaben von Boedeker (*Beziehungen zwischen D. und Zus. bei festen und liquiden Stoffen, Leipzig* **1860**; *J. B.* **1860**, 17) für $PtCl_4,8H_2O$ und von W. W. Mather (*Am. J. sci.* (*Sill.*) 27, (1835) 262) und Protopopoff (*Z. Chem.* [2] 7, (1871) 616) für $PtCl_4,10H_2O$. [Näheres S. 293 u. 294.] R. Engel (*Bull. soc chim.* [2] 50, (1888) 100; *Ann. Chim. Phys.* [6] 17, (1889) 364); S. M. Jörgensen (*ds. Handb.*, *6. Aufl.*, III, 1084). — Diese Formel hat die möglichst wasserfreie Substanz. Jörgensen (*a. a. O.*; *J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 346). — Die Verb. hat die Konstitution $(H.Cl:Cl)_2Pt:Cl_2 + 6H_2O$ und ist zweckmäßig als *Platichlorosäure* zu bezeichnen. Nilson (I, 184). Ist zu betrachten als Verb. von $HCl.2H_2O$ mit einem Hydrat des $PtCl_4$: $(PtCl_4,2H_2O),2(HCl+2H_2O)$, Engel (*Bull. soc. chim.* [3] **1**, 695; *C.-B.* **1889** II, 240), bzw. $PtCl_4(HCl,2H_2O)(HCl,2H_2O)2H_2O$. Pigeon (*Compt. rend.* **112**, (1891) 1218). — 1. Man gibt zu Platinschwamm in einem Kolben mit eingeschliffenem Stöpsel konz. HCl, leitet Cl hinzu, verschließt, schüttelt, gibt das Cl, in dem Maße wie es absorbiert wird, häufig nach und setzt die Behandlung mehrere Tage hindurch fort. Pigeon (*a. a. O.*, 439; s. a. *Compt. rend.* **110**, (1890) 78). — 2. Aus der Lsg. von Pt in konz. Königswasser, nach Entfernung sämtlicher HNO_3, durch Zugabe von HCl und Erhitzen, beim Stehen neben CaO und konz. H_2SO_4. Weber (*Ber. Berl. Akad.* **1867**, 77; *Pogg.* **131**, 443; *J. prakt. Chem.* **101**, 42; *J. B.* **1867**, 319). Durch Lösen von Pt in Königswasser dargestelltes kann Verunreinigungen von $2NOCl,PtCl_4$ enthalten. [S. a. die Angaben unter (1) bei γ).] W. Dittmar u. J. M'Arthur (*Trans. Edinb. Soc.* **33**, (1888) 564). — 3. Man erhitzt $(NH_4)_2PtCl_6$ in einem geräumigen Kolben von hartem Glas oder einer Porzellanschale längere Zeit mit überschüssigem Königswasser und dampft mit HCl ab. Fr. Stolba (*Listy chemiké* **12**, 270; *C.-B.* **1888**, 1024). — 4. Man leitet bei 100° Cl andauernd in eine Suspension von $(NH_4)_2PtCl_6$ in W. und verdampft die Fl., wenn KOH aus ihr kein NH_3 mehr frei macht, zur Trockne. Pigeon. Bildungswärme aus $PtCl_4$ und $2HCl,6H_2O$ +20.46 Kal., aus $HCl,PtCl_4,2H_2O$ und $HCl,4H_2O$ +10.00 Kal. Pigeon (*a. a. O.*, 482; *Compt. rend.* **110**, (1890) 80). — Nach (2) braunrote sehr zerfließliche Prismen. Weber. Ist eines der beständigsten bekannten Chlorhydrate. Verliert zwar beim Erhitzen etwas HCl, aber gibt auch gleichzeitig H_2O ab und zers. sich in $PtCl_2$ und Cl, bevor es HCl völlig abgeschieden hat. Engel. Verliert beim Erhitzen HCl und H_2O nur schwierig und erst nahe bei der Temp., bei der zugleich $PtCl_2$ gebildet wird. Weber. Verliert zwar bei 110° HCl, aber zugleich auch Cl. Der nicht zers. Anteil ist auch jetzt noch H_2PtCl_6. H. Topsöe (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1868**, 123; *Arch. phys. nat.* [2] **35**, 58; *J. B.* **1868**, 273). Bei stärkerem Erhitzen werden $PtCl_2$ und Pt erhalten. Berzelius. In der Leere entsteht bei 110° bis 115° kein $PtCl_2$, selbst nicht bei 5 stündigem Erhitzen auf 170°. Bei 280° wird nur sehr wenig $PtCl_2$ [S. 287] gebildet; mehr erst bei der Temp. des sd. Hg. Gibt beim Erhitzen in der Leere bei Ggw. von KOH erst $HCl,PtCl_4.2H_2O$ und dann $PtCl_2$. [S. S. 298 u. 287.] Pigeon (*a. a. O.*, 446, 445). HClO im Ueberschusse zers. nicht. Topsöe. Die maximale Menge W., die die Verb. in einigen Tagen an der Luft aufnimmt, beträgt 47.82 % (ber. für das Hydrat mit 21H_2O: 47.97). H. W. Hake (*Proc. Chem. Soc.* **12**, (1896) 34; s. auch *Proc. Chem. Soc.* **13**, (1897) 147). L. [in teilweise oder ganz entwässertem Zustande?. Jörgensen (*ds. Handb.*, *6. Aufl.*, III, 1083)] in W. unter Entw. von Wärme. Berzelius. Lösungswärme + 4.34 Kal. Pigeon (*a. a. O.*, 469. 482). — Gef. 20.85 % H_2O. Hake.

		Pigeon.	Weber.			Jörgensen.
	nach	*)		(2)		*)
Pt	37.64	38.22	37.65	37.88	37.70	38.15
Cl	41.10	40.63	40.73	40.33	40.55	40.67
$H + H_2O$	21.26					
$2HCl,PtCl_4,6H_2O$	100.00					

*) Angabe, nach welcher Darst. das analysierte Prod. erhalten wurde, fehlt im Original. Auch Topsöe fand dieselbe Zus. Jörgensen.

γ) *Lösungen.* — [S. a. die Angaben bei Lsgg. von $PtCl_4$, S. 296.] — γ^1) *Charakter.* H_2PtCl_6 ist als eine zweibasische Wasserstoffsäure aufzufassen. Die „Doppelchloride" sind Salze dieser Säure. Die Größe der Neutralisationswärme des H_2PtCl_6 (27216, 27240, 27336 cal. mit 2, 4, 6 Aeq. NaOH) ist gleich derjenigen der starken Wasserstoffsäuren. J. Thomsen (*Pogg.* **139**, (1870) 214 [I]; **143**, (1871) 533; *J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 436). Der durch Metall ersetzbare H sitzt direkt am Platin. P. Klason (*Ber.* **28**, (1895) 1484). Zeigt (auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen) gut ausgeprägt das Verhalten zweibasischer Säuren. Die Salze sind nicht molekulare, sondern atomistische Verbindungen. P. Walden (*Z. physik. Chem.* **2**, (1887) 77). Die B. des Ions $PtCl_6''$ wird durch die Annahme verständlich, daß das vierwertige Pt-At. zwei Paar Neutralvalenzen [Näheres im Original] trägt, von denen durch den Eintritt von zwei Cl die positiven Elektronen ausgetauscht werden. L. Spiegel (*Z. anorg. Chem.* **29**, 365; *C.-B.* **1902** I, 699).

γ^2) *Darstellung.* — [Vgl. a. die Darst.-Methoden des Metalls.] — 1. Man löst Pt in konz. Königswasser und entfernt durch Zusatz von HCl und Erhitzen die gesamte HNO_3. [Aeltere Angabe.] Zur Lsg. ist die Ggw. von HNO_2 erforderlich. Platinschwamm wird selbst bei 125° durch ein salpetrigsäurefreies Gemisch von HNO_3 und $KClO_3$ nicht angegriffen und durch k. verd. Königswasser erst bei Zusatz von KNO_2. Millon (*Compt. rend.* **14**, (1842) 906). Sehr überschüssiges Königswasser, Rogers u. Boyé, oder rauchende HNO_3, Weber, erzeugen $PtCl_4,2NOCl$ [S. 311]. — 2. Man zerkleinert metallische Platinrückstände, befreit sie, zusammen mit ebenfalls zu verwendendem Platinschwamm, durch Kochen mit HCl von anhängenden Verunreinigungen, löst in einem geräumigen Kolben in konz. Königswasser unter Erwärmung (fast 3 Tage), dampft die tiefbraune, fast undurchsichtige Lsg. zur Befreiung von dem größten Teil der HNO_3 ein, versetzt mit NaOH zur stark alkal. Rk., kocht längere Zeit, wobei die alkal. Rk. unter B. von NaClO immer mehr verschwindet, gibt, zur Zerstörung des NaClO, etwas A. hinzu, säuert die braune wolkig getrübte Fl. mit HCl an, filtriert vom olivengrünen, wesentlich aus $IrCl_3$ bestehenden, Nd. ab, fällt aus der schön gelbroten Lsg. das Pt mit NH_4Cl als rein gelbes $(NH_4)_2PtCl_6$, glüht im Kohlenfeuer, kocht mehrfach mit reiner verd. HCl aus, dekantiert mit h. dest. W., löst in einem Hartglaskolben mit Königswasser, das mit dem doppelten Vol. W. verd. ist, unter Erwärmung auf dem Wasserbade, trennt nach 12 Stunden die Lsg. von dem geringen Rückstand, dampft unter langsamem Einleiten von Cl und häufigerem Zusatz von reiner konz. HCl wiederholt ab und verd. endlich auf 400 ccm (bei 127 g Platinschwamm). Die Lsg. diente zu At.-Gew.-Bestt. mit Hilfe von Doppelsalzen. K. Seubert (*Ann.* **207**, (1881) 8). Dauert lange. Dittmar u. M'Arthur (*Trans. Edinb. Soc.* **33**, (1888) 564). — 3. Man bringt Platinschwamm in einer Glasflasche mit eingeschliffenem Stöpsel von etwa 2 l Inhalt mit rauchender HCl zusammen, leitet reines Cl ein, verschließt, läßt 12 Stunden stehen, führt wieder Cl zu, und so fort, bis das Pt völlig oder fast völlig gelöst ist. Dann dekantiert man die Lsg., sättigt sie mit Cl, verdampft auf dem Wasserbade zur Verjagung des überschüssigen Cl und verd. auf das gewünschte Vol. Dittmar u. M'Arthur. S. a. Pigeon (*a. a. O.*,

439). — 4. Man löst Platinspäne oder -schwamm in Königswasser, entfernt die überschüssige Säure durch Neutralisation oder Verdampfen, reduziert die Lsg. durch Zn oder (besser) Alkaliformiat, dekantiert, wäscht zur Entfernung des Fe mit wenig verd. HCl und löst den Platinschwamm als Anode in konz. HCl mit 8 bis 10 Amp. (Platinkathode in einem porösen Toncylinder). So wurden in 4½ Stunden 64 g Pt als H_2PtCl_6 gelöst (ber. für 36 Amp. 65 g). [Ueber die Entfernung der Lsg. aus dem Elektrolysierapparat und über diesen s. das Original.] Beim Konz. der erhaltenen verd. Lsg. leitet man kurze Zeit Cl hindurch, um vor der Ggw. von etwa doch gebildeten Pt¨-Verbb. sicher zu sein. H. C. P. Weber (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 29; *Bull. Bur. Stand.* **4**, (1908) 365). — 5. Man leitet Cl durch in sd. W. verteiltes $(NH_4)_2PtCl_6$, bis das gesamte NH_3 zerstört ist. Vauquelin. — 6. Man reduziert die alkoh. Waschfll. von der Darst. des K_2PtCl_6 unter Kochen mit Na_2CO_3, trägt während der Reduktion K_2PtCl_6 ein, wobei es auch reduziert wird, wäscht den Platinmohr in der Porzellanschale durch Dekantieren mit HCl und W. völlig frei von H_2SO_4 und K-Salzen und glüht. Man kann auch mit NaOH und verschiedenen organischen Substanzen (Glycerin, Ameisensäure, Traubenzucker usw.) arbeiten; wenn K_2PtCl_6 allein reduziert werden soll, mit NaOH der D. 1.2 und 8 % Glycerin. Bei Verwendung von KOH wird der Nd. stark K-haltig und schwer auswaschbar. Den reinen Platinschwamm digeriert man zunächst bei mäßiger Wärme mit überschüssiger HCl und fügt dann nach und nach HNO_3 zu. Die stark konz. Lsg. enthält stets $PtCl_2$, das bei niedrigerer Temp. auf dem Wasserbade durch Zusatz von rauchender HCl und wenig HNO_3 in H_2PtCl_6 übergeführt wird. Ein etwa vorhandener Ueberschuß von HNO_3 muß durch abwechselnden Zusatz von HCl und W. fortgeschafft werden, weil durch dessen Ggw. die B. von $PtCl_4$, 2NOCl bedingt und Kristallisation des $PtCl_4$ befördert wird. H. Precht (*Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 509). — Bildungswärme der Lsg. aus $PtCl_4$ und 2HCl +24.8 Kal. Pigeon (*Compt. rend.* **112**, (1891) 793). Von der Verbindungswärme können höchstens 49 % in elektrische Energie übergehen. F. Braun (*Wied. Ann.* **17**, (1882) 633).

γ³) Eigenschaften. — Die wss., mit Lackmus sauer reagierende Lsg. ist rotgelb. Eine braune Farbe kann von $PtCl_2$ oder Ir stammen. Berzelius. Schön goldgelb, sehr hell, in dünner Schicht auf Porzellan stark gelb. Seubert. Die Molekularextinktion und der Verlauf der gesamten Lichtabsorption bis ins Ultraviolett in Lsgg. in W., Methylalkohol und A. [Zahlenangaben und Kurven im Original] zeigen die auf dem Komplex $PtCl_6''$ beruhende optische Gleichartigkeit der Säure und ihrer Alkalisalze. A. Hantzsch (*Ber.* **41**, (1908) 1219 [I]). Wiederholung dieser Verss. mit Verbesserung der Werte für die Molekularextinktion, Ausdehnung der aufgenommenen Absorptionskurven weiter in das Rot hinein und Unters. des Einflusses der Temp.: Hantzsch (*Z. physik Chem.* **72**, (1910) 363, 375 [II]). Sehr verd. Lsgg. zeigen nach starker Lichthydrolyse dieselben optischen Erscheinungen wie die Lsg. von $PtCl_4,H_2O$. Wahrscheinlich also bewirkt das Licht trotz der Anwesenheit der 6 Cl-At. die Abspaltung des Pt. Jedoch widersteht die Verb. schon bei einer Konz. von $^1/_{100}$ n. dem Lichte bis auf eine kleine Einw., wie aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit hervorgeht. Eine $n/_{10}$. Lsg. ist vollständig geschützt. [Ausführliche Angaben im Original.] F. Kohlrausch (*Z. physik. Chem.* **33**, (1900) 266; *Ann. Phys. Beibl.* **24**, (1900) 801). Das elektrische Aequivalentleitvermögen in verd. Zustande ist nicht viel anders wie das sonstiger starker Säuren (HCl, H_2SO_4, H_2SeO_4). Die Kurve ist ähnlich glatt wie die einbasischer Säuren. Verd., durch Einw. von Licht zers. Lsgg. haben fast dreimal größeres Leitvermögen als nicht zers., als ob sämtliches Cl als HCl vorhanden wäre. [Ausführliche Angaben im Original, wo auch (S. 278) Temp.-Koeffizienten für das Leitvermögen angegeben sind.] Kohlrausch (*a. a. O.*, 269 bzw. 802). Ist die Leitfähigkeit der sehr verd. durch das Licht noch nicht veränderten Lsg. gleich μ_A, die der vollständig veränderten Lsg. gleich μ_B, und beträgt die Leitfähigkeit zu irgendeiner Zeit t μ, so hat sich zu dieser Zeit die Menge $x = (\mu - \mu_A):(\mu_B - \mu_A)$ umgesetzt. Eine kine-

tische Unters. der Geschwindigkeit der Umsetzung in den Lsgg. von H_2PtCl_6 (und $H_2Pt(OH)Cl_5$, $H_2Pt(OH)_2Cl_4$ und $H_2Pt(OH)_4Cl_2$) ergibt, daß die Umsetzung bimolekular verläuft. Ueber die Art und Weise der Umwandlung ist nichts bekannt. M. BOLL u. P. JOB (*Compt. rend.* **154**, 881; *C.-B.* **1912** II, 2038). Die photochemische Hydrolyse der Platinchlorwasserstoffsäuren läßt sich durch die folgende allgemeine Gleichung darstellen: $2H_2Pt(OH)_{6-n}Cl_n + (2n-1)H_2O = (2n-1)HCl + H_2Pt(OH)_5Cl.H_2Pt(OH)_6$, wo n = 6, 5, 4, 2 oder 1 ist. Die Leitfähigkeit ist sehr gering. Die Lsgg. halten sich einige Zeit, um dann einen rotbraunen flockigen Nd. abzuscheiden: $H_2Pt(OH)_5Cl.H_2Pt(OH)_6 + H_2O = 2H_2Pt(OH)_6 + HCl$. JOB u. BOLL (*Compt. rend.* **155**, 826; *C.-B.* **1912** II, 2038). Auf die weiteren Unterss. von BOLL (*Compt. rend.* **156**, 691; **157**, 115; *C.-B.* **1913** I, 1654; II, 926) über die Zers. von Platinichlorwasserstoffsäuren durch monochromatisches Licht kann hier nur hingewiesen werden. [S. a. die Angaben bei $PtCl_4$-Lsgg.] Die Zers. von H_2PtCl_6 und K_2PtCl_6 in rein wss. Lsg. beim längeren Erhitzen (wohl nach $(PtCl_6)'' + H_2O \rightarrow (Pt(OH)Cl_5)'' + HCl$) geht auch aus der optischen Veränderung nach dem Erkalten hervor. In salzsaurer Lsg. erfolgt diese Zers. nicht, wohl aber nimmt die Absorption in solchen Lsgg. beim Erhitzen etwas zu. [Zahlen im Original.] HANTZSCH (II, 375). — Ueber die Prodd. der Einw. von NH_3 auf eine durch SO_2 reduzierte Lsg. von H_2PtCl_6 s. die Angaben von PEYRONE bei den Platiaken unbekannter Natur. — BaO_2 entwickelt O und scheidet einen Nd. ab, der Ba, Pt und Cl enthält, ebenso wie das (auch nach Zugabe eines großen Ueberschusses von BaO_2 noch gelbe) Filtrat, das nach dem Einengen auf Zusatz von abs. A. $BaPtCl_6.8H_2O$ [s. dieses] ausfallen läßt. W. KWASNIK (*Arch. Pharm.* **229**, (1891) 578). — Einw. von $AgNO_3$: [Die folgenden Angaben zitiert nach R. ENGEL (*Ann. Chim. Phys.* [6] **17**, (1889) 364) und nach S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 349).] Es bildet sich ein gelber Nd., FOURCROY (*Système des connaissances chim.* VI, 433 (*Ann.* IX)); ein graugelber Nd. von $2AgCl,PtCl_4$, BERZELIUS (*Lärebok* **1812**, II, 431); quantitativ ein Gemisch von AgCl und $PtCl_4$, aus dem durch HCl das $PtCl_4$ wieder herausgelöst wird, DUMAS (*Traité Chim.* III, 766); eine Verb. von AgCl und Platinioxychlorid, VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* **5**, (1817) 268); AgCl und $Pt(NO_3)_4$, CAHOURS (*Traité Chim.* II, 556); $AgCl,PtCl_2$, COMAILLE (*Compt. rend.* **63**, (1866) 553; *Bull. soc. chim.* [2] **6**, (1866) 262), NORTON (*J. prakt. Chem.* [2] **2**, (1870) 469); $2AgCl,PtCl_4$, während salzsäurefreies $PtCl_4$ in der Lsg. bleibt und durch Verdunsten als $PtCl_4.5H_2O$ gewonnen werden kann. NORTON (*J. prakt. Chem.* [2] **5**, (1872) 365). Die Rk. verläuft in der Kälte nach $2HCl,PtCl_4 + 2AgNO_3 = 2AgCl,PtCl_4 + 2HNO_3$, in der Hitze (bei sehr langem Erhitzen geht sie noch weiter) nach $2HCl,PtCl_4 + 4AgNO_3 + H_2O$ (bzw. $2H_2O$) $= 2AgCl + 2AgCl,PtOCl_2$ (bzw. $2AgCl,Pt(OH)_2Cl_2$) $+ 4HNO_3$. [Näheres im Original.] JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 349). [Nähere Angaben siehe bei Pt + Ag.] Die Angaben von JÖRGENSEN wurden bestätigt von W. HITTORF u. H. SALKOWSKI (*Z. physik. Chem.* **28**, (1899) 548) und von A. MIOLATI (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, (1908) 450). $AgNO_3$-Lsg. (2 Mol.: 1 Mol. H_2PtCl_6) liefert zunächst Ag_2PtCl_6, das dann durch das W. zers. wird. [Theoretisches im Original.] PIGEON (*a. a. O.*, 485). NH_2HgCl in NH_3-Lsg. gibt mit verd. H_2PtCl_6-Lsg. einen gelben kristallinischen Nd. von $NH_2HgCl,PtCl_4$. [S. dieses.] H. SAHA u. K. N. CHOUDHURY (*Z. anorg. Chem.* **86**, (1914) 228). — Die abs. alkoh. Lsg. des entwässerten H_2PtCl_6 hinterläßt in der Leere rotgelbe Kristalle von $[Pt(C_2H_5OH)_2Cl_4]$. [S. bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).] SCHÜTZENBERGER (*Ann. Chim. Phys.* [4] **21**, (1870) 362).

δ) *Chloroplatinate.* — Lassen sich in 3 Gruppen teilen: 1. Der Cl-Gehalt des $PtCl_4$ ist doppelt so groß wie der des basischen Chlorids: normale Chloroplatinate der ein- und zweiwertigen Metalle $2R^ICl, PtCl_4$ und $R^I Cl_2,PtCl_4$. 2. Der Cl-Gehalt des $PtCl_4$ ist $^4/_3$ so groß wie der des basischen Chlorids: die $^2/_3$-Chloroplatinate der dreiwertigen Metalle $R^{III}Cl_3,PtCl_4$. 3. Der Cl-Gehalt des $PtCl_4$ und des basischen Chlorids ist gleich groß: die $^1/_2$-Chloroplatinate der vierwertigen Metalle $R^{IV}Cl_4,PtCl_4$. L. F. NILSON

(*Nova Acta Upsal.* [3] 1877, 46; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 191; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1876, No 7, 4). Nach Ergebnissen der Elektrolyse sind die Chloroplatinate als einfache Salze zu betrachten. Eine Trennung der Verbb. in die beiden einzelnen sie zusammensetzenden Chloride in der Lsg. ist nicht anzunehmen. F. MORGES (*Gazz. chim. ital.* 8, (1878) 479). Sie sind atomistische, nicht mol. Verbb. P. WALDEN (*Z. physik. Chem.* 2, (1887) 77). — K_2PtCl_6 und Na_2PtCl_6 sind schon bei Zimmer-Temp. existenzfähig. $MgPtCl_6,6H_2O$ krist. bei derselben Temp. aus, bei niedrigerer Temp. mit 12 Mol. H_2O. $BaPtCl_6$ entsteht erst oberhalb 80°. P. ROHLAND (*Z. anal. Chem.* 49, (1910) 359 [III]). Die B. der Salze von H_2PtCl_6 scheint von der Natur des betreffenden Alkali- oder Erdalkalihalogenids abhängig und außerdem eine Funktion der Temp. zu sein. — Unl. in Aether. Methyl- (D.[15] 0.790) und Aethylalkohol (D.[15] 0.8035) zerlegen in die Bestandteile, Halogenid und $PtCl_4$. Sind beide Bestandteile l., so ist diese Dissoziation äußerlich nicht wahrzunehmen, so beim $CaPtCl_6$ und $MgPtCl_6$; wohl aber beim Na_2PtCl_6 und $BaPtCl_6$, bei denen NaCl und $BaCl_2$ eine geringere Löslichkeit als $PtCl_4$ besitzen. ROHLAND (III, 360; *Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 415). Bei $PbPtCl_6$ wird die sichtbare Zers. schon durch W. herbeigeführt, wegen der Schwerlöslichkeit des $PbCl_2$, das sich in keilförmigen Kristallen abscheidet, in diesem. ROHLAND (III; *Z. anorg. Chem.* 16, (1898) 306). Durch Aufnahme der Absorptionskurven von Chloroplatinaten ließen sich Verunreinigungen (z. B. durch $Na_2Pt(OH)Cl_5$) von selbst sehr gut krist. Handelspräparaten nachweisen. HANTZSCH (II, 365).

III. Platin, Chlor und Sauerstoff. A. *Platooxychlorid.* $3PtO,PtCl_2$. — Man kocht die Lsg. von $PtCl_4$ mit konz. H_2SO_4 fast zur Trockne ein, wobei viel HCl entweicht und ein schwarzes Pulver zurückbleibt, das man mit W. wäscht. Die Fl. enthält Platinisulfat und H_2PtCl_6. — Gibt bei Rotglut Cl und O ab und hinterläßt Pt. Scheint in KOH l. zu sein. NH_3 verwandelt in einen explodierenden Körper. HCl löst als H_2PtCl_4. — Gef. 87.14% Pt, 7.54 Cl (ber. 86.94, 7.78). KANE (*Trans. Roy. Soc.* 132, (1842) 298).

B. *Metaplatinioxyd-Chlorwasserstoff.* Bzw. *Chlorhydratmetaplatinat.* $(PtO_2)_5, 2HCl,9H_2O$. — Man sättigt allmählich, in dem Maße wie völlige Lsg. stattfindet, eine 60° w. $^1/_{10}$ n. (4 g Pt enthaltende) Lsg. von H_2PtCl_6 mit frisch gefälltem PtO_2, wovon erst nach einem Monat nichts mehr aufgenommen wird. Die völlig klare sehr dunkelrote stark sauer reagierende Lsg. trübt sich weder beim Verdünnen noch beim Kochen; gibt mit Alkalisalzen einen in reinem W. l. Nd.; wird sd. (nicht k.) von H_2SO_4 und HNO_3 gefällt; gibt mit $AgNO_3$ die Verb. $AgCl,(PtO_2)_4,3HCl,4H_2O$ [siehe diese]; trocknet beim Verdunsten in der Leere zu roten fast schwarzen in W. völlig l. Schuppen ein, die beim Anfeuchten lebhaft nach allen Richtungen zersprengt werden und stets Pt : Cl im Verhältnis 1 : 1 (0.98, 1.00, 0.99, 0.95, 1.1) enthalten. Die gesättigte verd. Lsg. bringt man auf den Dialysator, wobei sehr schnell eine Pt-Cl-Verb. ($^1/_8$ der Gesamtmenge des vorhandenen Pt) und HCl durchgehen, und setzt die Dialyse 6 Wochen fort, bis kein Cl mehr im Dialysen-W. nachzuweisen ist. [Näheres im Original.] Danach ist die zurückgebliebene Fl. sehr dunkelrot, reagiert sauer und ist im durchgehenden Lichte durchsichtig, im reflektierten trübe. Bisweilen koaguliert sie von selbst, immer durch geringe Temp.-Erhöhung oder Zufügung einer kleinen Menge Alkalisulfat oder -chlorid. Man trocknet bei 100°. — Rotbraune sehr dichte M. Kann allmählich auf 180° erhitzt werden, ohne HCl zu verlieren. Gegen 220° beginnt Zers. unter Cl-Entw. und B. einer merklichen Menge $PtCl_2$. K. W. löst nicht, sd. entzieht sehr langsam HCl unter B. von $(PtO_2,H_2O)_5$ (in 14 Tagen). [Analysen S. 259.] Langsam l. in HCl zu etwas H_2PtCl_4 enthaltendem H_2PtCl_6. M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 100).

		Blondel.	
Pt	71.12	70.95	71.80
O	11.70	11.65 (ber.)	11.81 (ber.)
HCl	5.32	5.31	5.24
H_2O	11.86		
$(PtO_2)_5,2HCl,9H_2O$	100.00		

C. *Chlorplatinsäuren.* [Besser: *Oxychlorplatinsäuren.*] C[1]. *Allgemeines.* — Die Acidität nimmt von Tetrachlorplatinisäure (H_2PtOCl_4) über die Trichlorsäure des dreiwertigen Platins (H_2PtOCl_3) zur Dichlorplatosäure (H_2PtOCl_2) ab. Die Verbb. sind so starke Säuren, daß eine konz. Lsg. von $PtCl_4$ in W. das Filter, ähnlich konz. HCl, zerstört. L. Wöhler u. F. Martin (*Ber.* **42**, (1909) 3961); Martin (*Dissert.*, *Karlsruhe* **1909**).

C[2]. *Des zweiwertigen Platins. Trichlorplatosäure.* $H_2Pt(OH)Cl_3$. *In Lösung.* — [S. a. $HCl,PtCl_2,2H_2O$ (S. 297).] — Man verdampft eine Lsg. von H_2PtCl_4 in W. (dargestellt aus Baryumplatinit und H_2SO_4 oder Silberplatinit und HCl) zuerst bei 50°, dann in der Leere über H_2SO_4 und KOH bis zu konstantem Gew. des Rückstands. Verdampft man nur bei 50° bis 60° und erhitzt den Rückstand bei derselben Temp., bis kein Geruch nach HCl mehr wahrzunehmen ist, so ist zwar die Verb. $HCl,PtCl_2,2H_2O$ (die in Lsg. die Verb. $H_2Pt(OH)Cl_3$ darstellt) vorhanden, doch stark mit $PtCl_2$ verunreinigt. Man filtriert die Lsg. des Rückstandes in W. mehrfach durch doppelte Filter. — Rotbraune Lsg. mit deutlich saurer Rk. Die Acetate des Pb und Ag fällen. [S. bei $Ag_2[Pt(OH)Cl_3]$ und $Pb[Pt(OH)Cl_3]$.] A. Miolati mit U. Pendini (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 264).

C[3]. *Des dreiwertigen Platins.* H_2PtOCl_3(?). — Bildet sich, wenn man wss. $PtCl_4$ mit SO_2 reduziert (wobei H_2PtOCl_2 entsteht) und die Lsg. mit wss. $PtCl_4$-Lsg. zusammenbringt. Leicht nachweisbar durch die charakteristische grüne Fällung mit CsCl [vgl. Cs_2PtCl_5]. Wöhler u. Martin (*a. a. O.*, 4106).

C[4]. *Des vierwertigen Platins.* — Die folgenden Säuren sind sämtlich als von H_2PtO_3,xH_2O abgeleitet zu betrachten, indem mehr oder weniger O durch Cl ersetzt ist. Miolati (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1900) 464).

a) *Monochlorplatinisäuren.* α) $H_2PtO_2(OH)Cl$ [?]. *Bzw.* $Pt(OH)_3Cl$(?). — Wahrscheinlich erhält man diese Verb. rein oder mit $Pt(OH)_4$ gemengt als fast unl. amorphen Rückstand, wenn man die wss. Lsg. von $PtCl_4,5H_2O$ mit genau 1 Mol. NH_3 versetzt, auf dem Wasserbad zur Trockne dampft, mit W. auszieht, nach dem Filtrieren nochmals mit 1 Mol. NH_3 versetzt und auf dem Wasserbad verdunstet. S. M. Jörgensen (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 352).

β) $H_2Pt(OH)_5Cl$. *In Lösung.* — Man zers. 1 g $BaPt(OH)_5Cl,H_2O$ mit 35 ccm $n/_{10}$-H_2SO_4 in der Kälte unter häufigem Schütteln. Nach 24 Stunden ist H_2SO_4 nicht mehr nachzuweisen. — Rotgelbliche mehrere Tage völlig klar bleibende Lsg. mit deutlich saurer Rk. Zers. in der Kälte allmählich die Karbonate. Das Vorhandensein einer zweibasischen Säure in der Lsg. konnte titrimetrisch [Zahlen in Original] durch Neutralisation mit 0.1 n. NaOH festgestellt werden. Die Hydrate der Erdalkalien und die Acetate von Schwermetallen (Ag, Tl, Pb, Hg) liefern die entsprechenden Salze [s. bei diesen]. Bei Neutralisation mit NaOH und LiOH erhält man nur klebrige und zerfließliche Rückstände. — Gef. Pt : Cl = 1 : 0.987 (ber. 1 : 1). Miolati mit J. Bellucci (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 262); Bellucci (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **11**, (1902) II, 274; *Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) I, 145).

b) *Dichlorplatinisäuren.* α) $H_2PtO_2Cl_2$. *Bzw.* $Pt(OH)_2Cl_2$. — Man versetzt die wss. Lsg. von $PtCl_4,5H_2O$ mit 1 Mol. NH_3, dampft ab, zieht mit k. W. aus, dampft wieder ein, zieht nochmals aus, verdampft auf dem Wasserbade und trocknet bei 100° im Luftbad. — Tief braunschwarz, fast schwarz, glänzend, amorph, spröde. Äußerst hygroskopisch. Sll. in W. — Enthält noch Spuren von NH_3. Jörgensen (*a. a. O.*, 353).

	Berechnet	Jörgensen. Gefunden.	
Pt	65.35	64.35	64.42
Cl	23.43	24.75	

β) $H_2Pt(OH)_4Cl_2$. *In Lösung.* — Ist in der wss. Lsg. von α) enthalten. (S. z. B. die Salze mit Ag und Pb.) Miolati u. Pendini (*a. a. O.*, 254). — 1. Man behandelt reinen in konz. HCl suspendierten Platinmohr oder -schwamm mit Cl, reinigt H_2PtCl_6 durch mehrfaches Umkristallisieren, behandelt mit 2 Mol. $AgNO_3$ in der Kälte, sammelt, wäscht mit Eiswasser, zers. mit h. W. auf dem Wasserbade, behandelt die Tetrachlorplatinisäure mit 2 Mol. $AgNO_3$, wäscht und kocht 3 Stunden über offener Flamme mit dest. W. oder 8 Stunden auf dem Wasserbad. Ausbeute 80 bis 90%, während sie bei Darst. durch Behandeln von Tetrachlorplatinisäure mit NH_3 theoretisch nur 50% beträgt. J. Jacobsen (*Compt. rend.* **149**, (1909) 575). — 2. Man behandelt $PtO_2,4H_2O$ bei 0° mit verd. HCl (1:5 Vol.), wobei sich das Oxyd nur sehr langsam löst, ohne zunächst Chlorplatinisäure zu bilden, und trennt die Lsg. zur rechten Zeit vom ungelösten PtO_2. Blondel (*a. a. O.*, 96). — 3. Man versetzt [vgl. Jörgensen bei α)] von HCl freies $PtCl_4$ in der Kälte allmählich mit der ber. Menge von 0.1 n. NH_3 (1 Mol. NH_3 auf 1 Mol. Säure), dampft auf dem Wasserbade ein, nimmt den Rückstand mit möglichst wenig W. auf, filtriert das ungelöste $(NH_4)_2PtCl_6$ ab, dampft wieder zur Trockne ein, nimmt mit sehr wenig W. auf, wiederholt dies drei- bis viermal, bis sich kein $(NH_4)_2PtCl_6$ mehr bildet (bei Aufnahme mit wss. A. statt mit W. findet teilweise Reduktion zu Pt statt), und löst die fast schwarze glänzende leicht zerbrechliche sehr hygroskopische M. (sehr leicht) in W. zu einer rotbraunen deutlich sauer reagierenden Lösung. Miolati u. Pendini. — Die feste Verb. ist nicht darstellbar, da sie schon bei 0° äußerst unbeständig ist und schnell zu H_2PtCl_6 zers. wird. Die unzers. stark saure Lsg. läßt bei Verd. mit W. völlig chlorfreies $PtO_2,4H_2O$ ausfallen. Wird durch konz. HCl gefällt und dann als H_2PtCl_6 gelöst. Blondel. Überschüssiges NH_3 färbt dunkel, bis sich nach einiger Zeit ein brauner flockiger Nd. (vom Aussehen des frisch gefällten Ferrihydroxyds) abscheidet, dessen B. durch mäßiges Erhitzen beschleunigt wird. [Näheres s. bei $(OH)_5Pt(NH_3)Pt(OH)_5$ unter den Platiaken unbekannter Konstitution.] Jacobsen. KCl gibt keinen Nd. von K_2PtCl_6. Andere Alkalichloride und -nitrate liefern einen gelatinösen Nd., der in viel W. l. ist. Blondel. — Gef. 73.53% Pt, 26.47 Cl (ber. für $PtCl_2$ 73.33, 26.67). Jacobsen. Analysen konnten nicht ausgeführt werden. Die Zus. der Verb. wird aus der Analogie mit $Pt(OH)_4,H_2SO_4,xH_2O$ [s. dieses (S. 278)] geschlossen. Blondel.

c) *Tetrachlorplatinisäure.* $H_2PtOCl_4,4H_2O$. — Aus $PtCl_4$ beim Liegen an der Luft. — Hellgelb. — Gef. 45.36% Pt, 33.03 Cl (ber. 45.65, 33.23). A. Rosenheim u. W. Loewenstamm (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 404).

d) *Pentachlorplatinisäure.* $H_2Pt(OH)Cl_5,xH_2O$. — Die Verb. ist die von Pigeon als $HCl,PtCl_4,2H_2O$ [S. 298] bezeichnete. — Man erhitzt H_2PtCl_6 in einer flachen breiten Porzellanschale zwischen zwei mit geschm. KOH beschickten Schalen in einem Vakuumtrockenschrank (bei einem Druck, der durch eine kontinuierlich wirkende Wasserstrahlpumpe ständig unter 100 mm gehalten wird) auf 98°

bis 99°, erneuert nach eintägigem Erhitzen das KOH und erhitzt noch $1^1/_2$ Tage. — Rotbraun. Schm. auf dem Wasserbade. Aeußerst zerfließlich (nur in der trocknen Leere aufzubewahren). Die wss. Lsg. ist braungelb (weniger braun als wss. H_2PtCl_6) und etwas trübe, von deutlich saurer Rk. (zers. Karbonate in der Kälte). Leitfähigkeit μ (in reciproken Ohm) für die Verdd. v (l auf 1 g-Mol.) bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024
μ_1	282.9	304.0	329.3	359.3	392.6	430.5
μ_2	292.0	313.4	338.4	366.8	400.3	442.2
μ_3	296.9	321.6	343.9	375.4	404.5	437.8

Die Veränderung der Leitfähigkeit beruht wohl auf Hydrolyse. Aus den Zahlen [Vergleich mit $H_2C_2O_4$ und H_2SiF_6] folgt, daß die Säure zweibasisch ist, ebenso aus dem acidimetrischen Verhalten der Lsgg. bei Titration mit $n/_{10}$. NaOH und Phenolphtalein als Indikator. [Zahlen im Original, ebenso für die Verfolgung der Neutralisation der Lsg. durch Messung der Leitfähigkeiten von Gemischen der Säure und NH_3 oder NaOH.] Von den zwei vertretbaren H-At. besitzt das eine einen starken, das andere einen schwachen Säurecharakter. NH_3 in geringem Ueberschuß gibt in der Kälte keinen Nd., entfärbt in der Wärme die Lsg. fast völlig, wahrscheinlich unter B. komplexer NH_3-Verbb. NH_4Cl und KCl scheiden schon in der Kälte die entsprechenden Hexachloroplatinate aus. Karbonate werden in der Kälte zers. — Gef. Pt:Cl 1:4.87 u. 1:4.97 (ber. 1:5). A. Miolati u. I. Bellucci (*Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 210 [219]; *Atti dei Linc. Rend.* [5] **9**, (1900) 52 [101]; *Gazz. chim. ital.* **30**, (1900) II, 567 [578]). [Auf den in [] stehenden Seiten allgemeine Angaben über die Salze der Säure. Näheres bei den Salzen mit Na, Ba, Tl, Pb und Ag.]

D. *Platiniperchlorate.* a) *Basisch.* $Pt_6O_9Cl,15H_2O$. — Man verdampft die Lsg. von PtO_2,xH_2O in Perchlorsäure in der Leere. — Rot. Unl. in W. — Gef. 73.05 % Pt, 2.09 Cl, 16.06 H_2O (ber. 75.24, 2.09, 13.35). E. Prost (*Bull. Acad. Belg.* [3] **11**, (1886) 414; *Bull. soc. chim.* [2] **46**, (1886) 157).

b) *Normal* (?). — Konnte durch Zusatz von A. zur sauren Lsg. von PtO_2,xH_2O in $HClO_4$ nicht erhalten werden. Prost (*a. a. O.*, 158).

IV. Platin, Chlor und Stickstoff. — *Uebersicht*: A. Platinchloride mit Ammoniak und Ammonium, S. 306. — B. Platinchloride mit Hydrazin, S. 311. — C. Platochlorid-Hydroxylamin, S. 311. — D. Platinichlorid-Nitrosylchlorid, S. 311. — E. Basische Platinchloride mit Ammoniak und Hydroxylamin, S. 312. — F. Platininitrit- und -nitratchloride-Ammoniake, S. 312. — G. Chlorhaltige Nitrosoplatoverbindungen mit Ammoniak, S. 313. — H. Chlorknallplatine, S. 313.

A. *Platinchloride mit Ammoniak und mit Ammonium.* a) $PtCl,2NH_3$. — S. $Pt_2(NH_3)_4Cl_2$ bei den Platiaken unbekannter Natur.

b) $PtCl_2,xNH_3$. *α) Mit 1 Mol.* NH_3. — S. $[Pt(NH_3)Cl_2]_2$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

β) Mit 2 Mol. NH_3. *β¹) Wasserfrei.* — S. $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ und $[Pt(NH_3)_4][Pt(NH_3)Cl_3]_2$ bei den Tetramminplatosalzen; $[Pt(NH_3)_3Cl]_2PtCl_4$ und $[Pt(NH_3)_3Cl][Pt(NH_3)Cl_3]$ bei den Triamminplatosalzen; trans- und cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ und α-, β- und γ- $Pt(NH_3)_2Cl_2$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

β²) Mit $^1/_2$ *Mol.* H_2O. — S. $Pt_2(NH_3)_4Cl_4,H_2O$ bei den Platiaken unbekannter Natur.

γ) Mit 3 Mol. NH_3. — S. $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ bei den Triamminplatosalzen (Platiaken).

δ) Mit 4 Mol. NH_3. — S. unter $PtCl_2$ [S. 298] und die Verb. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

ε) *Mit 5 Mol. NH_3.* — S. unter $PtCl_2$ [S. 288].

c) $Pt_3Cl_8,6NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_3Cl]_2PtCl_6$ bei den Triamminplatosalzen (Platiaken).

d) $PtCl_3,xNH_3$. α) *Mit 2 Mol. NH_3.* — S. $[Pt(NH_3)_4]PtCl_6$ bei den Tetramminplatosalzen und $[Pt(NH_3)_4Cl_2]PtCl_4$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit 3 Mol. NH_3.* — S. $Pt(NH_3)_3Cl_3$ bei den Platiaken unbekannter Natur.

e) $Pt_3Cl_{10},6NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)Cl_5]_2[Pt(NH_3)_4]$ bei den Monamminplatinisalzen (Platiaken).

f) $PtCl_4,xNH_3$. α) *Mit 2 Mol. NH_3.* — S. $[Pt(NH_3)_4Cl_2]PtCl_6$ bei den Tetramminplatinisalzen und trans- und cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit 3 Mol. NH_3.* β[1]) *Wasserfrei.* — S. $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$ bei den Triamminplatinisalzen (Platiaken).

β[2]) *Mit 1 Mol. H_2O.* — S. $[Pt(NH_3)_6]Cl_4,PtCl_4,2H_2O$ bei den Hexamminplatinisalzen (Platiaken).

γ) *Mit 4 Mol. NH_3. Wasserfrei und mit 1 Mol. H_2O.* — S. $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

δ) *Mit 6 Mol. NH_3.* — S. $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ bei den Hexamminplatinisalzen (Platiaken).

g) $NH_4.H.PtCl_2,H_2O$. — S. bei den Platiaken unbekannter Natur.

h) *Ammoniumplatinchloride.* α) *Ammoniumplatochlorid. Ammoniumchloroplatinit.* $(NH_4)_2PtCl_4$. — Bildungswärme 42500 cal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 452 [II]). — 1. Man mischt die purpurrote Lsg. von [braunem, MAGNUS] $PtCl_2$ in HCl mit NH_4Cl, dampft ab und trocknet bei 100°. VAUQUELIN. — 2. Man sättigt die salzsaure Lsg. des $PtCl_2$ mit $(NH_4)_2CO_3$, dampft ab, wäscht den rötlichen Rückstand mit [verd.?, JÖRGENSEN (*ds. Handb., 6. Aufl.*, III, 1126)] A. von NH_4Cl frei, läßt den A. an der Luft verdunsten, filtriert die heiß gesättigte Lsg. in ein erwärmtes Gefäß und läßt langsam erkalten. PEYRONE (*Ann.* 55, (1845) 206). — 3. Man gibt zur Mutterlauge von andern sll. Chloroplatiniten NH_4Cl und trocknet bei 100°, wobei etwa 2% W. fortgehen, die durch Abpressen zwischen Papier nicht entfernt werden können. L. F. NILSON (*Acta Upsal.* [3] 1877, 46; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1876, No. 7, 13; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 266). — 4. Man löst K_2PtCl_4 in h. W., zers. durch konz. $PtCl_4$-Lsg., gibt das ber. Gew. NH_4Cl hinzu, konz., filtriert vom ausgeschiedenen K_2PtCl_6 ab und läßt kristallisieren. THOMSEN (II, 298). — 5. Man reduziert wss. H_2PtCl_6 in der Siedhitze durch Einleiten von SO_2 und vermischt die h., von überschüssigem SO_2 freie Fl. mit konz. Lsg. von NH_4Cl, oder löst NH_4Cl darin auf. Beim Erkalten und beim Verdampfen der Mutterlauge schießen Kristalle an, die man durch Umkristallisieren aus NH_4Cl-Lsg., aus der das Salz besser krist. als aus W., reinigt. CLAUS (*Ann.* 107, (1858) 138). — 6. Man sättigt wss. SO_2 bei 75° mit $(NH_4)_2PtCl_6$, verdunstet die filtrierte rote Fl. auf dem Wasserbade und läßt neben H_2SO_4 kristallisieren. Enthält die Lsg. noch überschüssiges SO_2, so ist sie gelb und liefert nur wenig $(NH_4)_2PtCl_4$, gemengt mit gelbem $2NH_4Cl,PtHSO_3Cl$ [S. 315]. BIRNBAUM; SCHOTTLÄNDER (*Ann.* 140, 200; *J. B.* 1866, 268). — 7. Man behandelt $(NH_4)_2PtCl_6$ mit $(NH_4)_2C_2O_4$ in geringem Ueberschuß, filtriert vom ausgeschiedenen gelben cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ [s. dieses bei den Diamminplatosalzen (Platiaken)] ab, engt das Filtrat ein, läßt erkalten, zieht den Nd. mit Eiswasser aus, wodurch die Verb. allein gel. wird und die beigemengten Kristalle des cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ zurückbleiben, und engt nach dem Filtrieren ein. Ausbeute etwa 60%. E. BIILMANN u. A. C. ANDERSEN (*Ber.* 36, (1903) 1570). — 8. Man löst

Cu_2O in H_2PtCl_6, versetzt vorsichtig mit $(NH_4)_2CO_3$, so lange noch Cuprioxychlorid ausfällt, filtriert und dampft ein. THOMSEN (*ds. Handb., 6. Aufl.*, III, 1126). — 9. Man reduziert $(NH_4)_2PtCl_6$ mit CuCl und trennt (schwierig) vom $CuCl_2$. Geringe Ausbeute. THOMSEN (II). — 10. Man rührt violettes $[Cu(NH_3)_4]PtCl_4$ mit W. an, zers. unvollständig mit H_2S, neutralisiert das alkal. Filtrat mit HCl und dampft ein: $[Cu(NH_3)_4]PtCl_4 + H_2S = CuS + 2NH_3 + 2NH_4ClPtCl_2$. THOMSEN (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1867, 226).

Nach (1) purpurrote vierseitige Säulen, VAUQUELIN; nach (2) und (3) sehr lange, bald zugespitzte, bald abgestumpfte, PEYRONE, NILSON, völlig durchsichtige, PEYRONE, vierseitige Prismen oder dünne Tafeln, NILSON; nach (6) auch Blättchen. SCHOTTLÄNDER. Regulär. H. TOPSÖE (*Arch. phys. nat.* [2] **45**, (1872) 223; *J. B.* **1873**, 76). D. 2.936 (für gefälltes), H. SCHRÖDER (*Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg* **1873**; *J. B.* **1879**, 32); 3.065. Mol.-Gew. 446.4, Mol.-Vol. 145.6. TOPSÖE. — Luftbeständig. NILSON. Bräunt sich nach einiger Zeit [am Licht?, JÖRGENSEN (*ds. Handb., 6. Aufl.*, III, 1126)] und überzieht sich mit einer metallischen Schicht. Ll. in W., VAUQUELIN; zwl. in k., ll. in heißem. NILSON. Lösungswärme — 8480 cal. THOMSEN (II, 452). Unl. in Alkohol. PEYRONE. Die wss. Lsg. wird durch NaOH erst in der Hitze unter Entw. von NH_3 schwarz gefällt. VAUQUELIN.

			PEYRONE. nach (2)	NILSON. (3)	
2N	28	7.44			
8H	8	2.13	2.2		
Pt	198	52.66	52.3	71.18	71.45
2Cl	71	18.885	37.4		
2Cl	71	18.885			
$(NH_4)_2PtCl_4$	376	100.000			

β) *Ammoniumplatinichlorid. Ammoniumchloroplatinat.* $(NH_4)_2PtCl_6$. *Platinsalmiak.* — Ist [s. unten die Einw. von KOH] nicht als Doppelsalz von 1 Mol. $PtCl_4$ mit 2 Mol. NH_4Cl aufzufassen. E. VON MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, (1878) 319). — 1. Fällt aus der Lsg. von H_2PtCl_6 bei Zusatz eines NH_4-Salzes. [Aeltere Angabe.] — 2. Zur Darst. der möglichst reinen Verb. dampft man die Lsg. des Erzes bis zur Sirupdicke ab, löst in W., klärt durch Filtrieren und Absetzen, mischt die Fl., vor starkem Tageslicht geschützt, so lange mit Kalkmilch, bis sie nach längerem Stehen und öfterem Umrühren alkal. Rk. behält, wäscht den voluminösen Nd. (Oxyde des Fe, Cu, Pd, Rh, Ir mit überschüssigem CaO), bei größeren Massen auf einem Seihetuch, mit k. W. aus, vermischt die ersten Anteile des Filtrats gleich mit NH_4Cl, die letzten erst nach dem Konzentrieren durch Verdampfen und wäscht den Nd. gehörig aus. FR. DÖBEREINER (*Arch. Pharm.* **14**, (1838) 274; *Ann.* **28**, (1838) 238). — 3. Zur Darst. von ganz reinem löst man Pt [s. bei dessen Reinigung, S. 32] anodisch in HCl [Apparatur im Original] mit 8 Amp. und 110 Volt, leitet Cl durch die Lsg., verd., bis der Gehalt an Pt 1.5 % beträgt, gießt die Lsg. unter fortwährendem Umrühren in verd. NH_4Cl-Lsg., wäscht sorgfältig mit W. und A. und trocknet möglichst vollständig. E. H. ARCHIBALD (*Proc. Edinb. Soc.* **29**, (1908/09) VIII; *Z. anorg. Chem.* **60**, (1910) 180). — 4. Zwecks Best. des At.-Gew. von Pt: (a) Man gießt konz. Lsg. von NH_4Cl in verd. Lsg. von H_2PtCl_6 [Darst. s. S. 300], wäscht den Nd. durch Dekantieren mit W., A. und wieder mit W. aus, bis das Waschwasser kaum noch merkbar sauer reagiert, filtriert auf dem Saugfilter und trocknet in der Leere über H_2SO_4 und dann im Luftbade bei 100° bis 110°. [Näheres über die Trocknung und den verbleibenden Wassergehalt im Original.] (b) Man löst reinen Platinschwamm (erhalten aus den Lsgg. von (a) durch Reduktion mit H bei 180°, Dekantieren mit W. und Glühen im Platin-

tiegel; nach dem Trocknen bei 100° bis 120° erhält man ein staubiges feines Pulver [von fast kolloiden Eigenschaften]) in verd. Königswasser, dampft die Lsg. mehrfach mit konz. HCl ab, nimmt mit angesäuertem W. auf, konz. unter Einleiten von Cl, bis die Fl. beim Erkalten zu einer großstrahligen Kristall-M. erstarrt, filtriert durch Absaugen, löst die Kristalle in salzsäurehaltigem W., verd. die Lsg. auf ein bestimmtes Vol., teilt in zwei Teile, verd. jeden auf 1 l, gießt die in Eiswasser gekühlte Lsg. in ebenfalls abgekühlte von 50 g NH_4Cl (bzw. KCl, s. K_2PtCl_6) in 1 l, gießt die reinen überstehenden Fll. ab und dekantiert mit reinem W. [Näheres darüber im Original.] (c) Aus (b) durch Reduktion mit H erhaltenen Platinschwamm löst man in konz. HCl auf dem Wasserbad unter fortwährendem Einleiten von Cl und verfährt, nachdem das anfangs gebildete $PtCl_2$ (das man durch Eindampfen der dunklen Lsg. als feines braunes Pulver erhalten kann) völlig in $PtCl_4$ übergegangen ist, wie bei (b), doch mit etwas größerem Ueberschuß an NH_4Cl. (d) Man löst durch Reduktion von (c) erhaltenes Pt (78 g) in verd. Königswasser, dampft unter Einleiten von Cl wiederholt auf dem Wasserbad mit konz. HCl ab, verd. mit W. (je 34.5 g Pt auf 1200 ccm), gibt zu der in Eiswasser abgekühlten Lsg. eine ebensolche von 50 g NH_4Cl in 1200 ccm und wäscht durch Dekantieren mit angesäuertem in Eiswasser gekühltem Wasser. K. Seubert (*Ann.* **207**, (1881) 11). — 5. Man versetzt die wss. Lsg. von $PtCl_4,5H_2O$ mit 1 Mol. NH_3, dampft ab und zieht mit k. W. aus. S. M. Jörgensen (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 353). — 6. Man verfährt entsprechend wie bei K_2PtCl_6 [s. dieses] (mit 3 Fraktionen: α, β und γ) und trocknet bei 105°. W. Halberstadt (*Ber.* **17**, (1884) 2965).

Nach (1) citronengelbes Kristallmehl. Eine rötlichgelbe Farbe zeigt einen Gehalt des Pt an Ir an, [Ältere Angabe], beruht meist auf einer Beimengung von Pd und Rh. [Näheres im Original.] Th. Wilm (*Zur Chemie der Platinmetalle, Magister-Abh., Dorpat* (*St. Petersburg*) **1882**, 6, Anmerkung). Aus $PtCl_4$-Lsg. durch allmähliches Zufügen von NH_4Cl bei gewöhnlicher Temp. orangegelb und körnig. H. Sainte-Claire Deville u. J. S. Stas (*Procès verbaux des séances de 1877 du comité intern. des poids et mesures, Paris* **1878**, 155). Aus h. wss. Lsg. bei sehr langsamem Abkühlen Oktaeder bis 1 cm Kantenlänge mit kleinen Hexaederflächen. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach o {111}. A. Ries (*Z. Kryst.* **36**, (1902) 322). S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 489). Kommt in drei Modifikationen vor: 1. Beständig bei tiefen Tempp. Regulär, wahrscheinlich hexakistetraëdrisch. Spaltbarkeit vermutlich oktaedrisch. 2. Beständig von tiefen Tempp. bis wenige Grade unter 0°. Pseudooktaedrisch. Spaltbarkeit pseudooktaedrisch. 3. Beständig von etwas unter 0° bis zum Zersetzungspunkt. Hexakisoktaedrisch. Spaltbarkeit oktaedrisch. Bei sehr tiefen Tempp. dürfte eine vierte pseudokubische (-hexakistetraedrische) Modifikation bestehen. A. Ries (*Z. Kryst.* **49**, (1911) 520). — D. 2.995 bis 3.009, Bödeker; 2.982, Jörgensen (*ds. Handb., 6. Aufl.*, III, 1127); 3.065, Topsöe; 3.034. Archibald (*a. a. O.*, 191). Ueber das Mol.-Vol. s. R. Romanis (*Chem. N.* **49**, (1884) 273). Magnetische Susceptibilität, bezogen auf die Einheit der M., -0.42×10^{-6}; mol. Magnetismus 185×10^{-6}. E. Feytis (*Compt. rend.* **152**, (1911) 710). — Zeigt über 185° geringe Zersetzung. Archibald (*a. a. O.*, 194). Zers. sich beim Erhitzen in Pt, HCl und NH.HCl [?], E. J. Maumené (*Bull. soc. chim.* [3] **4**, (1890) 179), in Pt, HCl, N und NH_4Cl. Berzelius; Pr. Ch. Rây u. A. Ch. Ghosh (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 185). Dabei ist der Betrag des als HCl entweichenden Cl 40.5 % (ber. 42.7), des als NH_4Cl entweichenden 5.7 % (ber. 5.33). Weitere durch Angriff der Alkalibestandteile des Glases und des benutzten Asbests noch mehr verfälschte Verss. ergaben 38.4 und 9.68. Rây u. Ghosh. Bei behutsamem, nicht bis zum Glühen gehendem Erhitzen hinterbleibt ein graugrünes, in W., KOH und Säuren unl. Pulver, vielleicht eine Verb. von $PtCl_2$ mit NH_4Cl. Berzelius.

Gibt beim Erhitzen in trocknem Zustand oder mit W. trans- und cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. S. M. Jörgensen (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 363, 365). Die aus stark salzsaurer NH_4Cl-Lsg. durch H_2PtCl_6 gefällte, ausgewaschene, 30 bis 40 Stunden bei 100° getrocknete und dann schnell abgekühlte Verb. dekrepitiert äußerst heftig beim Erhitzen, sodaß Platinverlust unvermeidlich wird. Solches $(NH_4)_2PtCl_6$ enthält auf 1 g 2 ccm N absorbiert, der beim Lösen in NaOH entweicht. Knop (*C.-B.* 1859, 241). H. konz. H_2SO_4 zers. Cl zers. die wss. Suspension unter Entw. von N [und B. von Chlorstickstoff?, Jörgensen (*ds. Handb., 6. Aufl.*, III, 1127)] in H_2PtCl_6 und HCl. Knop. Verliert bei 5stündigem Erhitzen im Cl-Strom auf 360° 12.23 % an Gew. (ber. für die B. von $PtCl_4$ 24.12 %). L. Pigeon (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 462). Auch KOH in großem Ueberschuß setzt nur 1 At. N als NH_3 in Freiheit (gef. 3.96 bzw. 4.00 % NH_3, ber. 3.81). Bei wenig KOH sinkt die Menge des entwickelten NH_3 stark. Neben Chlorknallplatinen [s. diese, S. 313] als Haupt-Prodd. entstehen noch andere Körper. Von Meyer. — L. in 150 T. k. W., Fischer (*Kastn. Arch.* 14, (1828) 156); in 80 T. sd. Fischer; W. Crookes (*Chem. N.* 9, 37; *J. B.* 1864, 256). Schon 1 T. $(NH_4)_2PtCl_6$ erteilt 20000 T. W. eine gelbliche Farbe. Fischer. Mol. Leitfähigkeit μ von Lsgg. der Verd. v (1 auf 1 g-Aeq.) nach P. Walden (*Z. physik. Chem.* 2, (1887) 76):

v	64	128	256	512	1024
μ	115.1	120.0	124.1	127.1	129.3

— Wl. in k. wss. NH_3, sehr reichlich l. in sd. zu einer farblosen oder blaßgelben Fl. Aus dieser Lsg. scheiden konz. Säuren, viele Alkalisalze, $FeSO_4$ und besonders A. weiße schleimige Ndd. ab. Hat die Lsg. an der Luft das überschüssige NH_3 verloren, so sind die durch Säuren erzeugten Ndd. gelb oder gelbrot und schleimig. Fischer (*a. a. O.*, 150). Die aus der fast farblosen Lsg. in konz. NH_3 durch A. gefällten weißen Flocken trocknen zum blaßgelben, in W. ll. Harz zusammen, das nach $2NH_4Cl,PtCl_4 + 2NH_3 = 4HCl + N_4H_{10}PtCl_2$ gebildet ist. In der Lsg. bleibt viel NH_4Cl. Ueber 210° entwickelt das Harz HCl und wird unl. Seine Lsg. wird durch Alkalisulfate, -karbonate und -oxalate weiß gefällt. Die Ndd. sind amorph und von nicht konstanter Zus. Laurent u Gerhard (*Compt. chim.* 1849, 113; *J. B.* 1849, 289). Berzelius erhielt beim Digerieren von $(NH_4)_2PtCl_6$ mit NH_3-W. ein blaßgrüngelbes Pulver, das, unter Entw. von etwas N gebildet, vielleicht etwas $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ beigemengt enthielt. L. in NaOH. Knop. Versetzt man eine Lsg. von $PtCl_4$ mit überschüssigem NH_4Cl und dann mit so viel NaOH, daß das $(NH_4)_2PtCl_6$ sich wieder löst, so wird die braunrote Fl. beim Kochen blaß und scheidet hierauf beim Neutralisieren mit Essigsäure Flocken ab, die auch in überschüssiger verd. Essigsäure unl., in stärkeren Säuren l. sind. Knop (*a. a. O.*, 352). Unl. in k. HCl. Schießt aus der Lsg. in h. HNO_3, H_2SO_4 oder HCl beim Erkalten wieder an. Fischer. In der Kälte nur swl. in gesättigter Lsg. von NH_4Cl. Die klare Lsg. hält sich bei gewöhnlicher Temp. sehr lange, scheidet aber, sich selbst überlassen oder in Berührung mit dem Chloroplatinat, langsam das gel. Salz ab, bis sie farblos geworden ist. Dasselbe tritt nach Erwärmen auf 100° beim Erkalten ein, wobei sich das Salz kristallinisch, bisweilen quantitativ, abscheidet. Sainte-Claire Deville u. Stas. Konz. NH_4Cl-Lsg. fällt die Verb. aus der wss. Lsg. fast vollständig aus. Böttger. — L. in salzsaurer Lsg. von $SnCl_2$ mit dunkelbrauner Farbe. Fischer. — Über die Einw. von $Na_2S_2O_3$ s. die Angaben von Schottländer (*Ann.* 140, 200; *J. B.* 1866, 268) bei $3Na_2S_2O_3$, $Pt_2SO_3,10H_2O$. — Unl. in Ae. und A. [Aeltere Angabe.] L. bei Abwesenheit von freier HCl in 26535 T. A. von 97.5 %, 1406 T. von 76 %, 665 T. von 55 %, bei Ggw. von etwas HCl in 672 T. A. von 76 %. R. Fresenius (*Anleit. zur quant. chem. Analyse, Braunschweig* 1846; *Ann.* 59, (1846) 118). — Enthält in völlig reinem Zustande 78.447 T. Pt auf 100 T. $(NH_4)_2Cl_6$ (Mittel aus 5 Bestt.) Archibald (*a. a. O.*, 194).

	Berechnet	RÂY u. GHOSH. nach (1)	SCHULZ. (3)	SEUBERT. Gefunden (4, a)	(4, b)	(4, c)	JÖRGENSEN. (5)
Pt	43.85	43.41	43.870	43.957	43.875	44.001	44.37
Cl	47.65						47.39

	Berechnet	nach	HALBERSTADT. Gefunden (6, α)		(6, β)		(6, γ)	
Pt	43.85	•	43.951	43.934	43.895	43.910	43.987*)	43.968

Die Zahl für Pt ber. von RÂY u. GHOSH, die für Cl von JÖRGENSEN. — Die Analyse von F. SCHULZ (*Üb. das At.-Gew. des Pt, Dissert., Erlangen* 1912, 53) aus einem im wesentlichen nach (3) dargestellten Präparat. — Die Zahlen von SEUBERT (*a. a. O.*, 29) sind Mittelwerte: (a) aus 6 Bestt. zwischen 43.946 und 43.963, (b) aus 6 Bestt. zwischen 43.871 und 43.881, (c) aus 9 Bestt. zwischen 43.986 und 44.026. — Für das mit *) bezeichnete Prod. bei HALBERSTADT nach dem Umkristallisieren gef. 43.951.

i) *Ammoniumplatochloride - Ammoniake.* α) NH_4PtCl_3,NH_3,H_2O. — S. $[Pt(NH_3)Cl_3]NH_4,H_2O$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

β) $(NH_4)_2PtCl_4,2NH_3$. — S. trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2],2NH_4Cl$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

B. *Platinchloride mit Hydrazin.* a) *Platochlorid-Hydrazin.* $PtCl_2,4NH_2.NH_2$. — S. $[Pt(NH_2.NH_2)_4]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken)

b) *Platochlorid-Ammoniak-Hydrazin.* $PtCl_2,2NH_3,2NH_2.NH_2$. α) *Allein* und β) *mit* 2 Mol. HCl. — S. trans- und cis-$[Pt(NH_3)_2(NH_2.NH_2)_2]Cl_2$ allein und mit 2HCl bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

c) *Hydraziniumplatinichlorid.* $(N_2H_5)_2PtCl_6$. — Man versetzt eine abs. alkoh. Lsg. von $PtCl_4$ mit einer sehr konz. wss. Lsg. von Hydrazinchlorhydrat, fällt mit abs. Ae., wäscht damit und trocknet in der Leere. — Gelb. Unbegrenzt haltbar. L. in W. augenblicklich unter Aufbrausen. J. THIELE (*Ann.* **270**, (1892) 33).

	Berechnet	THIELE. Gefunden	
N	11.75	10.24	
Pt	41.02	41.00	40.96

C. *Platochlorid-Hydroxylamine.* a) *Allein.* $PtCl_2,xNH_2OH$. α) *Mit* 2 *Mol.* NH_2OH. — S. $[Pt(NH_2OH)_4]PtCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen und trans- und cis-$[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

β) *Mit 4 Mol.* NH_2OH. — S. $[Pt(NH_2OH)_4]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) *Mit Ammoniak.* α) $PtCl_2,NH_3,NH_2OH$. — S. $[Pt(NH_3)(NH_2OH)Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen und $[Pt(NH_3)_2(NH_2OH)_2]PtCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

β) $PtCl_2,2NH_3,2NH_2OH$. — S. $[Pt(NH_3)_2(NH_2OH)_2]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

D. *Platinichlorid - Nitrosylchlorid.* $PtCl_4,2NOCl$. *Stickoxydplatinchlorid.* — Ist nach R. WEBER (*Pogg.* **131**, (1867) 442) $PtCl_4,N_2O_3Cl_2,H_2O$. — 1. Bildet sich stets, wenn in der Lsg. von Pt in Königswasser überschüssige HNO_3 zugegen ist. H. PRECHT (*Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 511). — 2. Man dampft die Lsg. des Pt in Königswasser unter öfterem Zusatz von Königswasser so weit ab, daß die Fl. beim Erkalten zur Hälfte krist., sammelt auf dem Filter und preßt zwischen Papier ab. H. D. ROGERS u. M. H. BOYÉ (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **38**, (1840) 186; **39**, (1840) 369; *Phil. Mag.* [3] **17**, (1840) 397;

J. prakt. Chem. 26, (1842) 150). — 3. Man behandelt Pt bei 100° mehrere Tage lang mit Nitrosylchlorid. J. J. SUDBOROUGH (*J. Chem. Soc.* 59, (1891) 663). — 4. Man vermischt eine mäßig konz. möglichst wenig HCl enthaltende Lsg. von $PtCl_4$ mit rauchender HNO_3, dekantiert die über dem Nd. der Verb. stehende Fl. und bringt die breiige M. auf einen mit Asbest verstopften bedeckten Trichter. WEBER. Beim Trocknen [auf Ton] im Exsikkator, wie WEBER empfiehlt, ist eine Zers. kaum zu vermeiden. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb., 6. Aufl.*, III, 1114). — 5. Man leitet die Dämpfe von Königswasser in eine konz. Lsg. von H_2PtCl_6, filtriert unter einer Glocke mit H_2SO_4, preßt zwischen Papier ab und trocknet bei 100°. S. M. JÖRGENSEN (*Danske Vidensk. Selsk. Skr.* [5] 6, (1865). — Nach (1) braun- bis pomeranzengelbes, meist aus Würfeln bestehendes Pulver, PRECHT, nach (2) pomeranzengelbe kleine Kristalle, ROGERS u. BOYÉ, nach (3) goldbraune kristallinische M., SUDBOROUGH, nach (4) gelbbraunes Kristallpulver, WEBER, nach (5) meist Würfel, nur sehr selten andere Formen. JÖRGENSEN. Gibt an der Luft rote Dämpfe ab, in CO_2 farbloses NO. GMELIN (*ds. Handb., 4. Aufl.*, III, 737); JÖRGENSEN. Verliert bei 100° kein H_2O. ROGERS u. BOYÉ; JÖRGENSEN. Starkes Erhitzen zers. unter Hinterlassung von Metall. SUDBOROUGH. Sehr zerfließlich. Aeußerst ll. in W., PRECHT, ROGERS u. BOYÉ, WEBER, JÖRGENSEN; unter Zers. in H_2PtCl_6 und N_2O_3. Letzteres zers. sich sogleich in NO und HNO_3. Daher fanden ROGERS u. BOYÉ, welche die Verb. durch W. über Hg zers., zu wenig NO. JÖRGENSEN.

			ROGERS u. BOYÉ. nach (2)	SUDBOROUGH. (3)			WEBER. (4)		JÖRGENSEN. (5)
2N	28	5.95	4.89				5.22	4.96	
2O	32	6.79							
Pt	198	42.04	41.26	41.36	40.49	40.90			42.07
6Cl	213	45.22	43.89		43.28	44.12			44.83
$2NOCl,PtCl_4$	471	100.00							

E. *Basische Platinchloride mit Ammoniak und mit Hydroxylamin.* E¹. *Mit Ammoniak.* a) $Pt(OH)Cl_2,4NH_3,{}^1/_2H_2O$. — S. (mit 1 At. H weniger) $[(NH_3)_3(OH)Pt(NH_2)_2Pt(OH)(NH_3)_3]Cl_4,H_2O$ bei den mehrkernigen Platiaken.

b) $Pt(OH)_2Cl_2,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)_2]Cl_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

c) $Pt(OH)Cl_3,4NH_3$. *Wasserfrei und mit 1 Mol. H_2O.* — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)Cl]Cl_2$ und $[Pt(NH_3)_4(OH)(H_2O)]Cl_3$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

E². *Mit Hydroxylamin.* a) $2Pt(OH)_2,PtCl_2,12NH_2OH$. — S. $2[Pt(NH_2OH)_4](OH)_2,[Pt(NH_2OH)_4]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) $Pt(OH)Cl,4NH_2OH,2H_2O$. — S. $[Pt(NH_2OH)_4](OH)Cl,2H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

F. *Platininitrit- und -nitratchloride-Ammoniake.* a) *Platininitritchloride-Ammoniake.* *α) Von basischem Salz.* $Pt(OH)(NO_2)_2Cl,2NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_2(OH)(NO_2)_2Cl]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β) Von normalem Salz. *β¹)* $Pt(NO_2)_2Cl_2,2NH_3$. — S. trans- und cis-$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β²) $Pt(NO_2)Cl_3,2NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_2(NO_2)Cl_3]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

b) *Platininitritnitratchlorid-Ammoniak.* $Pt(NO_2)_2(NO_3)Cl,2NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2(NO_3)Cl]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

c) *Platininitratchloride-Ammoniake.* α) $Pt(OH)(NO_3)_2Cl,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)Cl](NO_3)_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β) $Pt(NO_3)_3Cl,xNH_3$. β[1]) *Mit 2 Mol.* NH_3. — S. $[Pt(NH_3)_2(NO_3)_3Cl]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β[2]) *Mit 4 Mol.* NH_3. — S. $[Pt(NH_3)_4(NO_3)Cl](NO_3)_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

γ) $Pt(NO_3)_2Cl_2,4NH_3$. *Wasserfrei* und *mit 1 Mol.* H_2O. — S. $[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$ und $[Pt(NH_3)_4(NO_3)_2]Cl_2,H_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

δ) $Pt(NO_3)Cl_3,2NH_3,H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_4(NO_3)_2]PtCl_6,2H_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

G. *Chlorhaltige Nitrosoplatoverbindungen mit Ammoniak.* — [Die folgenden Verbb. s. sämmtlich bei den Platiaken unbekannter Natur.] — a) $Pt(NO_2)_2.NO.HCl,2NH_3$. — S. $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2.NO.HCl$.

b) $PtCl_2.NO.HCl,4NH_3$. — S. $Pt(NH_3)_4Cl_2.NO.HCl$.

c) $Pt_2Cl_6.NO.HCl,8NH_3$. — S. $Cl_2[Pt(NH_3)_4Cl_2]_2.NO.HCl$.

d) $Pt(NO_2)Cl.NO.HNO_3,2NH_3$. — S. $Pt(NH_3)_2(NO_2)Cl.NO.HNO_3$.

e) $Pt(NO_2)Cl.NO.HCl,2NH_3,{}^3/_4H_2O$. — S. $Pt(NH_3)_2(NO_2)Cl.NO.HCl,{}^3/_4H_2O$.

H. *Chlorknallplatine.* a) $Pt_4H_{22}O_{12}(OH)N_4Cl$. *Chloroxyknallplatin.* — Man erhitzt $(NH_4)_2PtCl_6$ mit nur 4.7 Mol. KOH, das auf einmal zugesetzt wird, bis keine Spur NH_3 mehr entweicht, und kocht mehrmals mit W. aus. — Dunkelgelbes Pulver. Verliert beim Erhitzen auf 152° 4 Mol. H_2O (gef. 6.63 %, ber. 6.50). Die innige Mischung mit Na_2CO_3 gibt beim allmählichen Erhitzen auf 260° H fast völlig als H_2O ab (gef. 1.88 %, ber. 2.08). Auch N geht beim Erhitzen fast völlig fort (gef. 4.15 %, ber. 5.04). H macht 2 At. N als NH_3 bzw. NH_4Cl frei (gef. 2.28 bzw. 2.53, ber. 2.52). HCl wirkt auf die Verb. ebenso ein wie auf Trichlorknallplatin [s. dieses unter e), S. 314]. Oxalsäure greift fast nicht an. E. VON MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] 18, (1878) 317).

				von Meyer.		
4Pt	789	71.02	71.31	71.45		
23H	23	2.08			2.01	
13O	208	18.67				
4N	56	5.04				4.88
Cl	35.5	3.19	3.26			
$Pt_4H_{23}O_{13}N_4Cl$	1111.5	100.00				

b) $PtH_{24}O_{12}(OH)N_4(NH_2)_2Cl,H_2O$ (?) — Hat dieselbe Zus. wie Trichlorknallplatin, nur mit dem Unterschied, daß 2 At. Cl durch Amid ersetzt sind. — Durch mehrere Stunden andauerndes Erhitzen von Trichlorknallplatin [s. unter e)] mit überschüssigem NH_3. — Der Ausgangs-Verb. äußerlich gleich, jedoch höchst explosiv. — Gef. 68.25 % Pt, 7.25 N, 2.66 Cl (ber. 67.90, 7.22, 3.05). VON MEYER (*a. a. O.*, 312).

c) $Pt_3H_{14}O_8N_3Cl$. — Die bei der Darst. von Trichlorknallplatin [s. unter e)] entstehende gelbe Lsg. wird nach Zusatz von wenig KOH (½ Mol. auf 1 Mol. des ursprünglich angewendeten $(NH_4)_2PtCl_6$) längere Zeit zum Sieden erhitzt. Der Nd. wird mit verd. Essigsäure und W. ausgekocht und bei 105° getrocknet. — Tief chokoladenbraun. VON MEYER (*a. a. O.*, 319).

				von Meyer.		
3Pt	592	72.95	72.86	73.00		
14H	14	1.73				1.80
8O	128	15.78				
3N	42	5.17			5.02	
Cl	35.5	4.37	4.26			
$Pt_3H_{14}O_8N_3Cl$	811.5	100.00				

d) $Pt_4H_{22}O_{12}N_4Cl_2$. *Dichlorknallplatin.* — Man erhitzt $(NH_4)_2PtCl_6$ mit KOH (in mäßigen Anteilen), bis bei dauernder schwach alkal. Rk. keine NH_3-Entw. mehr bemerkbar ist, reinigt nach Zusatz von h. W. und wenig Essigsäure und trocknet bei 105°. — Verliert bei 145° fast 3 Mol. H_2O (gef. 4.21 %, ber. 4.77); explodiert leicht bei höherem Erhitzen, zers. sich jedoch dabei ruhig nach dem Mischen mit Na_2CO_3. H reduziert bei gelindem Erhitzen unter lebhafter Erwärmung und B. von H_2O und NH_3 (3/4 des gesamten N, gef. 3.70 u. 3.44 %, ber. 3.71); naszierender die in verd. H_2SO_4 suspendierte Verb. (mit Zn) vollständig. Erwärmen mit Oxalsäure und sehr verd. H_2SO_4 reduziert unter Verlust von 3 At. O (gef. 4.28 bzw. 4.41%, ber. 4.25). Löst sich, wenn man in die wss. Suspension SO_2 leitet, allmählich zu einer fast farblosen Fl., die beim Verdunsten nach vorherigem Zusatz von Na_2CO_3 die Verb. $2(3Na_2SO_3,PtSO_3),3H_2O$ (bei 100°) [s. dieses] hinterläßt. HCl wirkt wie auf e). von Meyer (*a. a. O.*, 314).

					von Meyer.		
4Pt	789	69.83	70.00	69.73	69.84	69.95	
22H	22	1.94					
12O	192	17.00					
4N	56	4.95					4.92
2Cl	71	6.28		6.52		6.57	
$Pt_4H_{22}O_{12}N_4Cl_2$	1130	100.00					

e) $Pt_4H_{24}O_{12}(OH)N_4Cl_3$. *Trichlorknallplatin.* — Bildet sich besonders leicht, wenn man $(NH_4)_2PtCl_6$ mit ungenügender Menge KOH ((α) 4.7, (β) 4.5 Mol.) ziemlich schnell, in wenigen Anteilen, zers. — Hellgelbes Pulver. Verliert beim Erhitzen auf 150° 3 Mol. H_2O (gef. 4.56 bzw. 4.66 %, ber. 4.56); wird bei stärkerem Erhitzen unter Explosion völlig zers. (gemäßigt durch inniges Mischen der Verb. mit Na_2CO_3) unter Entw. eines wesentlich aus N bestehenden Gases. H zers. beim Erwärmen unter heftiger Rk. und reichlicher Entw. von W., wobei 2 At. N (gef. 2.48 %, ber. 2.37) abgegeben werden. NH_3 entzieht 2 Atome Cl; das dritte wird selbst beim Erhitzen mit konz. NH_3 auf 110° nicht abgegeben. [Vgl. Verb. b) (S. 313).] Oxalsäure spaltet etwas mehr als 3 At. O (gef. 4.55 %, ber. 4.06) ab, wobei eine tief dunkle, einen schwarzen Nd. suspendiert enthaltende Lsg. entsteht, die beim Erwärmen mit NaOH reichlich NH_3 entwickelt. Konz. HCl löst, namentlich beim Erwärmen, klar zu einer dunkelgelben Fl. Ihr Rückstand nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade hinterläßt beim Behandeln mit Ae.-A. etwas gelbes kristallinisches Salz, das 52.6 bzw. 53.06 % Pt (ber. für $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ 52.9) enthält. von Meyer (*a. a. O.*, 311).

					von Meyer.		
				(α)			(β)
4Pt	789	66.64	66.86			67.20	
25H	25	2.12		2.05			2.01
13O	208	17.57					
4N	56	4.74			4.67		
3Cl	106	8.97	9.00			8.72	
$Pt_4H_{25}O_{13}N_4Cl_3$	1184	100.04					

f) $Pt_4H_{24}O_{12}N_4Cl_4$. *Tetrachlorknallplatin.* — Ist Wasserstoffchloramidoplatinanhydrosäure, $H_2ClNH_2PtO(OH)_2$. Klason (*Ber.* 28, (1895) 1483). — Außerordentlich schwer zu erhalten. — Man fügt zu 15 g $(NH_4)_2PtCl_6$ so lange KOH sehr allmählich

hinzu, bis eine schwach alkal. Rk. noch für kurze Zeit vorhanden ist (4.6 Mol. KOH), dekantiert die dann neutral gewordene Fl., kocht den Nd. wiederholt mit sehr verd. Essigsäure und W. auf und trocknet bei 104°. Ausbeute 3.5 g. — Hellgelb. Verliert bei 150° 4 Mol. H_2O (gef. 6.22 %, ber. 6.00). Bei weiterem Steigen der Temp. erfolgt Explosion. Die Cl-Atome haben verschieden starke Bindung. Beim Digerieren mit wss. NH_3 werden zwei leicht, das dritte schwierig, das vierte sehr schwer abgegeben. Die entstandenen Verbb., in denen wohl Cl durch Amid ersetzt ist, explodieren beim Erhitzen sehr heftig. Oxalsäure entwickelt in Ggw. von verd. H_2SO_4 beim gelinden Erwärmen lebhaft CO. VON MEYER (*a. a. O.*, 309).

				VON MEYER			
4Pt	789	65.60	66.20	66.01	66.25		
24H	24	2.00					1.91
12O	192	15.95					
4N	56	4.65				4.11	
4Cl	142	11.80		11.37			
$Pt_4H_{24}O_{12}N_4Cl_4$	1203	100.00					

V. Platin, Chlor und Schwefel. A. *Platinisulfidchlorid* (?) — Aus der Lsg. des Pt in Königswasser fällt H_2S ein beim Erhitzen stellenweise verpuffendes Gemisch von Platinisulfid und -chlorid. BERZELIUS.

B. *Platosulfitchloride-Ammoniake.* a) *Von normalem Salz.* $PtSO_3,3PtCl_2,8NH_3$. — S. $2[Pt(NH_3)_4]Cl_2,PtSO_3,PtCl_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) *Von sauerem Salz.* $Pt(HSO_3)Cl,2NH_3$. — S. trans- und cis-$[Pt(NH_3)_2(HSO_3)Cl]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

C. *Ammoniumplatosulfitchloride.* a) *Ammoniumchlorid-Platohydrosulfit.* $2NH_4Cl,Pt(HSO_3)_2,H_2O$ (?). — Bei dem nur einmal erhaltenen Prod. dieser Zus. handelte es sich wohl um Verb. b) [s. diese]. K. BIRNBAUM (*Ann.* **152**, (1869) 119, 122 [I]).

b) *Ammoniumchlorid-Ammoniumplatosulfit.* $2NH_4Cl,(NH_4)_2Pt(SO_3)_2$. — 1. Man löst $2NH_4Cl,Pt(HSO_3)Cl$ durch gelindes Erwärmen in wss. $(NH_4)HSO_3$, verdunstet die farblose Lsg. und trocknet neben H_2SO_4 oder bei 100°. K. BIRNBAUM (*Ann.* **159**, (1871) 121 [II]). — 2. Auch die Lsg. von $(NH_4)_2PtCl_4$ in konz. wss. $(NH_4)HSO_3$ lieferte beim Verdunsten, außer zuerst anschießendem $(NH_4)HSO_3$, einmal dieses Salz. BIRNBAUM (I, 146). [Am letzteren Ort sind die Kristalle als Verb. a) beschrieben.] — Farblose, lebhaft glänzende, sehr zerfließliche Prismen, die über 100° leicht NH_3 und SO_2 verlieren. BIRNBAUM.

			BIRNBAUM.				
			nach	(1)		(2)	
$4NH_4$	72	14.4		13.8			
Pt	198	39.5	39.5	39.8	40.0	40.6	40.7
$2SO_3$	160	32.0	32.2		32.1	33.2	33.7
2Cl	71	14.1	14.4		14.6	14.7	
$(NH_4)_4Pt(SO_3)_2Cl_2$	501	100.0					

Nach (2) wurden ferner 3.53 % H_2O gefunden. BIRNBAUM.

c) *Ammoniumchlorid-Platohydrosulfitchlorid.* $2NH_4Cl,Pt(HSO_3)Cl$. — 1. Man löst $(NH_4)_2PtCl_6$ in w. konz. wss. SO_2. Bei geringem Ueberschuß an SO_2 ist die Lsg. gelb und liefert nach dem Einengen und Versetzen mit etwas wss. SO_2 neben H_2SO_4 und CaO zuerst rote Nadeln von $(NH_4)_2PtCl_4$, dann die Verb. Man trocknet über CaO, krist. um und trocknet in der Leere über H_2SO_4 oder bei 100°. SCHOTTLÄNDER (*Ann.* **140**, 200; *J. B.* **1866**, 268); BIRNBAUM (I, 140). — 2. Man löst $(NH_4)_2PtCl_4$ in wss. SO_2 und ver-

dunstet neben H_2SO_4 und CaO. Birnbaum. — Orangegelbe lange zerfließliche Nadeln, die über 100° rot, dann bald unter Abscheidung von Pt grau werden. Die gelbe wss. Lsg. reagiert stark sauer, wird beim Erwärmen mit HCl rot und liefert dann beim Verdunsten $(NH_4)_2PtCl_4$. Mit NH_3 gibt sie $[Pt(NH_3)_4]SO_3$ [s. dieses bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken)], mit K_2CO_3 die Verb. $2NH_4Cl,KPt(SO_3)Cl$, mit $(NH_4)HSO_3$ das Salz $2NH_4Cl, (NH_4)_2Pt(SO_3)_2$. Birnbaum.

			Schottländer.	nach				Birnbaum. (1)			(2)
$2NH_4$	36	8.55								8.6	
Pt	198	46.90	47.28	46.52	46.26	46.26	46.52	46.6	47.28		46.6
H	1	0.25									
SO_3	80	19.00			19.12	19.05					
3Cl	106.5	25.30		25.34	25.15	25.42	25.34				
$(NH_4)_2PtHSO_3Cl_3$	421.5	100.00									

Schottländer bei Birnbaum (I, 140).

d) *Ammoniumplatosulfitchlorid-Ammoniak.* $(NH_4)Pt(SO_3)Cl,2NH_3$. *Wasserfrei* und *mit 1 Mol. H_2O.* — S. cis- und trans-$[Pt(NH_3)_2Cl(NH_4SO_3)]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

e) *Ammoniumsulfit-Ammoniumplatosulfitchlorid.* $(NH_4)_2SO_3,(NH_4)Pt(SO_3)Cl, 3H_2O$. — Man trägt $(NH_4)_2PtCl_4$ in konz. $(NH_4)_2SO_3$-Lsg. (dargestellt durch gleichzeitiges Einleiten von feuchtem SO_2 und NH_3 in gewöhnlichen A.) ein, wobei die roten Kristalle sich leicht zu einer fast farblosen Fl. lösen, und verdunstet neben H_2SO_4. — Schwach gelbe, anscheinend monokline Kristalle mit eigentümlich gekrümmten Flächen. Luftbeständig. Verwittert neben H_2SO_4. Verliert bei 100° bis 110° ohne weitere Zers. 10.4 % H_2O. Birnbaum (I, 144).

				Birnbaum.	
$3NH_4$	54	10.78			11.0
Pt	198	39.36	39.2	39.2	
$2SO_3$	160	31.98	31.9		
Cl	35.5	7.10	7.1		
$3H_2O$	54	10.78		10.4	
$(NH_4)_3Pt(SO_3)_2Cl,3H_2O$	501.5	100.00			

f) *Ammoniumplatosulfit - Ammoniumplatosulfitchlorid - Ammoniak.* $(NH_4)_2PtSO_3,(NH_4)Pt(SO_3)Cl,4NH_3,2H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_2(NH_4SO_3)Cl],[Pt(NH_3)_2(SO_3)], (NH_4)_2SO_3,2H_2O$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

D. *Verbindungen mit Platinsulfaten.* a) *Platinisulfatchloride-Ammoniake.* α) *Von basischem Salz.* α^1) $Pt(OH)(SO_4)Cl,4NH_3,2H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)(SO_4)]Cl, 2H_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

α^2) $Pt_3(OH)_2(SO_4)_2Cl_6,8NH_3,2H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)(SO_4)]_2PtCl_6,2H_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Von normalem Salz.* β^1) $Pt(SO_4)Cl_2,4NH_3$. *Wasserfrei* und *mit 2 Mol. H_2O.* — S. $[Pt(NH_3)_4Cl_2]SO_4$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β^2) $Pt(SO_4)_2,Pt(SO_4)Cl_2,8NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4(SO_4)Cl]_2SO_4$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

b) *Platininitratsulfatchlorid-Ammoniak.* $Pt(NO_3)(SO_4)Cl, 4NH_3, H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_4(NO_3)Cl]SO_4,H_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

c) *Saures Nitrosoplatosulfat-Chlorwasserstoff-Ammoniak.* $Pt_2(SO_4)(HSO_4)_2.2NO.H_2SO_4.HCl,6NH_3$. — S. $Pt_2(NH_3)_6(HSO_4)_2(SO_4).2NO.H_2SO_4.HCl$ bei den Platiaken unbekannter Natur.

VI. Platin, Chlor und Selen. — Eine Verb. von $PtCl_4$ mit $SeCl_2$ wird erhalten beim Erhitzen von Pt mit Se in sd. $AsCl_3$ unter Durchleiten eines Cl-Stroms. [Näheres s. bei $PtCl_4$ (S. 289).] — Orangegelbe kristallinische M. Gibt beim Erhitzen auf 360° $SeCl_2$ völlig ab unter B. von $PtCl_4$. L. in h. $AsCl_3$. [Analysen fehlen.] L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 460; s. a. *Compt. rend.* **108**, (189) 1009).

Platin und Brom.

Uebersicht: I. Platinbromide, S. 317. — II. Platin, Brom und Wasserstoff, S. 319. — III. Platin, Brom und Sauerstoff, S. 320. — IV. Platin, Brom und Stickstoff, S. 321. — V. Platin, Brom und Schwefel, S. 323. — VI. Platin, Brom und Chlor, S. 323.

I. Platinbromide. A. $PtBr_2$. *Platobromid.* — 1. Kann, ähnlich wie $PtCl_2$, aus Pt und Br nicht erhalten werden. W. PULLINGER (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 598; *Ber.* **24**, (1891) 2294). — 2. Bildet sich beim Erhitzen von $PtBr_4$ auf 180° und darüber, A. GUTBIER u. F. HEINRICH mit M. BLUMER (*Z. anorg. Chem.* **81**, (1913) 382); bei der Darst. von $PtBr_4$ nach MEYER u. ZÜBLIN [(1) unter B.] beim Erhitzen des zuerst erhaltenen H_2PtBr_6. W. HALBERSTADT (*Ber.* **17**, (1884) 2963). [Näheres bei (2) unter B.]. — 3. H_2PtBr_6 verliert langsam bei 100°, schneller bei 200° Br und HBr und hinterläßt einen hellbraunen Rückstand von $PtBr_2$ und unzers. H_2PtBr_6. Letzteres wird mit sd. W. ausgezogen. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1868, 125; *J. B.* 1868, 274). Bestätigt von PULLINGER. [S. a. (2).] — 4. Bildet sich bei der Elektrolyse einer konz. wss. Lsg. von $PtBr_4$ durch einigermaßen starke Ströme (2 bis 4 Bunsenelemente). HALBERSTADT (*a. a. O.*, 2964). — 5. In einer Kette Pb | festes $PbBr_2$ | Br (an Pt) bildet sich schon bei geringer Erwärmung $PtBr_2$. M. KATAYAMA (*Z. physik. Chem.* **61**, 566; *C.-B.* **1908** I, 1513). — Nach (2) grünbraun, HALBERSTADT; nach (3) grünbraune pulvrige M. (die meist etwas freies Pt enthält, da sie, noch bevor sämtliches H_2PtBr_6 zers. ist, Br abgibt), TOPSÖE; kohlschwarz, wenn man nicht über 180° erhitzt hat, dunkelbraun, wenn die Temp. bei der Darst. 250° oder noch mehr betrug. PULLINGER. Verliert bei 100° nicht an Gew., wird bei längerem Erhitzen auf 200° ein wenig zers., verträgt kurzes Erhitzen selbst auf 240° ohne Zers. Unl. in W.; l. mit braunroter Farbe in wss. Br; wl. mit gelber Farbe in KBr-Lsg. TOPSÖE.

			TOPSÖE.
Pt	198	55.31	55.52
2Br	160	44.69	44.27
$PtBr_2$	358	100.00	99.79

B. $PtBr_4$. *Platinibromid.* — Bildungswärme: Pt + 4Br (fl. bzw. gasförmig) = $PtBr_4$ (fest) + 42.43 bzw. 56.83 Kal. L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 484; s. a. *Compt. rend.* **113**, (1891) 476; *Bull. soc. chim.* [3] 7, (1892) 118). — 1. Man erhitzt Platinschwamm mit Br und HBr im zugeschm. Rohr auf 180°, filtriert, dampft ein, trocknet bei 180°, zieht $PtBr_4$ mit W. aus, filtriert von dem geringen Rückstand von $PtBr_2$ ab, dampft ein und trocknet wiederum bei 180°. V. MEYER u. H. ZÜBLIN (*Ber.* **13**, (1880) 404). — 2. Man gewinnt wie nach (1) eine Lsg. von H_2PtBr_6, verdampft sie zur Vertreibung des überschüssigen Br in einer Porzellanschale zur Trockne, löst den Rückstand in W., verdampft nochmals zur Trockne, erhitzt den braunroten in W. ll. Rückstand unter fleißigem Umrühren so lange auf 180° bis 200°, bis keine Dämpfe von HBr mehr bemerkbar sind, kocht den Rückstand mit W. aus (wobei $PtBr_2$ ungel. bleibt), verdampft die Lsg. zur Trockne, erhitzt den Rückstand auf 180° und wiederholt die letztere Operation nach Lösen in W., Filtrieren und Eindampfen. HALBERSTADT (*a. a. O.*, 2963). Dabei ist die Dauer des Trocknens von Einfluß, L. VON MÜLLER (*Zur Kenntnis der Platinmetalle, Dissert., Erlangen* **1912**,

11), da bei zu langem Trocknen (man setzt es zweckmäßig nur höchstens 2 Stunden fort) Dissoziation in $PtBr_2$ und Br erfolgt. GUTBIER u. HEINRICH mit BLUMER. Es läßt sich so kein reines $PtBr_4$ gewinnen. Vielmehr enthielten die Prodd. nach dem Trocknen bei

t°	100°	110°	120°		120° bis 130°						
%Pt	26.75	27.59	31.13	32.96	33.05	34.23	35.11	36.44	36.14	36.41	34.12

t°	130° bis 140°			140° bis 150°	150° bis 175°								180°
%Pt	36.59	37.12	37.89	37.14	39.19	39.33	39.88	39.42	40.50	39.45	39.85	40.31	41.34

In anderen Proben nach der gleichen Darst.-Methode wurde gef. nach 3 bis 4 Stunden langem Trocknen bei 180° 44.23, 42.91, 43.28 u. 43.08 % Pt, nach 1 Stunde langem 40.41 Pt, 59.28 Br, nach ½ Stunde langem 39.55 Pt, 58.92 Br (ber. für $PtBr_4$ 37.91 Pt, 62.09 Br). VON MÜLLER (*Dissert.*, 13, 12, 16). — 3. Man verfährt wie nach (2), trocknet aber nicht an der Luft, sondern in Br bei 180°. [Apparatur im Original.] VON MÜLLER (*Dissert.*, 14); GUTBIER u. HEINRICH mit BLUMER (*a. a. O.*, 383). — 4. Man verfährt mit H_2PtBr_6, das durch sehr konz. HBr gewonnen ist, wie bei der Darst. von $PtCl_4$ mit H_2PtCl_6 (mehrfaches Eindunsten und Lösen in W.). Doch ist die Darst. hier schwieriger, da bei der Behandlung eine ziemlich schwache Erwärmung stattfindet. PIGEON (*a. a. O.*, 483). — 5. Man löst Pt in einem Gemisch von HBr und HNO_3 und dampft [bei 70°, VON BONSDORFF (*Pogg.* 19, (1830) 343)] ab. A. J. BALARD (*Ann. Chim. Phys.* **32**, (1826) 362; *Schw.* 48, (1826) 87). Dabei bildet sich $PtBr_4$,2NOBr bei überschüssiger HNO_3, dagegen H_2PtBr_6 bei überschüssigem HBr. TOPSÖE. — 6. Man fällt Platinisulfat mit $Ba(BrO_3)_2$, filtriert und läßt das gelbe Filtrat auf dem Wasserbade verdunsten, wobei es bald O und Br-Dampf entwickelt und schließlich die Verb. liefert. C. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1841**, 326; *Pogg.* 55, (1842) 86). Kaum verständliche Bildungsweise. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, *6. Aufl.*, III, 1081).

Nach (1), (2), (3) schwarzbraun, amorph, luftbeständig. MEYER u. ZÜBLIN; HALBERSTADT; GUTBIER u. HEINRICH mit BLUMER; VON MÜLLER. Nach (6) braun, kristallinisch. RAMMELSBERG. Konnte auf keine Weise im krist. Zustande erhalten werden. HALBERSTADT. Bleibt nach dem Trocknen in der Leere noch etwas feucht. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 174). Beginnt schon bei 180° sich in $PtBr_2$ und Br zu zers. Nach dem Trocknen bei 190° wurden gef. 40.40 u. 39.66 % Pt, bei 200° 40.55 u. 41.03 %. GUTBIER u. HEINRICH mit BLUMER (*a. a. O.*, 383). S. a. die obigen Angaben von VON MÜLLER. Wird selbst bei 4 Stunden langem Erhitzen im Luftstrom auf 310° noch nicht vollständig zu $PtBr_2$ und Br zersetzt. PULLINGER. H reduziert schon bei gewöhnlicher Temp. unter B. von HBr. GUTBIER u. HEINRICH mit BLUMER. — Nimmt in NH_3 schnell 6 Mol. (gef. 6.761) davon auf, indem es tief gelb wird, behält davon in der Leere 5 Mol. (gef. 5.059) (graugelbe Farbe) und nimmt dann in NH_3 wieder 1 Mol. NH_3 (gef. 1.121) auf. PETERS. — Zll. in W., MEYER u. ZÜBLIN, VON MÜLLER; wl. (bei 20° nur 0.41 g in 100 g), HALBERSTADT; swl. (bei gewöhnlicher Temp. etwa 4 g in 1 l). PIGEON. Lösungswärme +9.86 Kal. (Mittel aus 2 Bestt.), Bildungswärme der Lsg. aus Pt, 4Br(fl.), H_2O +52.29 Kal. PIGEON. — Leichter l. in wss. A., HALBERSTADT; viel leichter l. in A. und in Aether. MEYER u. ZÜBLIN; VON MÜLLER. Sll. in abs. A. und Ae., darin (und ebenso in Glycerin) beim Erwärmen unter Abscheidung von Pt zers. Wl. in konz. Essigsäure; reichlich l. in HBr mit schön roter Farbe, in $K_2C_2O_4$ und in $(NH_4)_2C_2O_4$. HALBERSTADT. — Aus der wss. Lsg. fällt verd. wss. NH_3 in der Kälte und beim Erwärmen einen rehfarbigen, in W. kaum l. Nd, wobei die zunächst gelbrote Lsg. fast farblos wird; überschüssiges NaOH einen gelbroten Nd.; NH_4Br, KBr, NaBr, $CaBr_2$ hochrote Ndd., die sich aus konz. Lsgg. meist pulvrig, aus verd. in deutlich kristallinischem Zustand abscheiden; $AgNO_3$ einen braunroten Nd. HALBERSTADT.

		nach Meyer u. Züblin. (1)		Halberstadt. (2)		Gutbier u. Heinrich mit Blumer. (3)				
Pt	37.91	37.84	37.88	37.85	37.83	38.62	38.65	38.49	38.83	38.73
Br	62.09	62.00								
$PtBr_4$	100.00	99.84								

	Gutbier u. Heinrich mit Blumer. (3)						Von Müller. (3)			Miolati u. Bellucci.
Pt	39.11	38.97	39.19	38.72	38.61	37.97	37.89	37.79	37.88	37.62
Br							61.67	62.61	61.77	

A. Miolati u. I. Bellucci (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 9, (1900) II, 140; *Gazz. chim. ital.* 30, (1900) II, 580; *Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 222).

II. Platin, Brom und Wasserstoff. *Platinibromidbromwasserstoff. Wasserstoffplatinibromid. (Hexa-)Bromoplatinisäure.* $H_2PtBr_6,9H_2O$. a) *Die Säure.* — 1. Man erhitzt iridiumfreies Pt mit HBr und Br im Kolben am Rückflußkühler auf dem Wasserbad (so wurden beispielsweise 24.2 g Platinschwamm von 80 g 48%ig. mit dem gleichen Vol. W. verd. HBr und 30 ccm Br in 10 Stunden gel.) und verdampft die Lsg. zur Trockne. E. Biilmann u. A. C. Andersen (*Ber.* 36, (1903) 1565). Die Ausbeute ist nicht günstig. Von Müller (*Dissert.*, 25). — 2. Man schm. Platinschwamm mit nicht zuviel Br und wenig konz. HBr (Sdp. 126°, Gehalt 67.8% HBr) ein, erhitzt auf 180°, Meyer u. Züblin, Halberstadt, und wäscht mit CS_2 auf einem Asbestfilter. Halberstadt. Man kann auch im offenen Gefäß arbeiten. Pullinger. — 3. Man löst Pt in einem Gemisch von HBr und HNO_3, dampft die Lsg. mehrmals mit überschüssiger HBr, jedoch nicht zur Trockne, ein, läßt die jetzt nicht mehr rotgelbe, sondern schön karmoisinrote Fl. neben CaO verdunsten und trocknet die Kristalle neben H_2SO_4. H. Topsöe (*Danske Vidensk. Selsk. Förh.* 1868, 123; *Arch. phys. nat.* [2] 35, 58; *J. B.* 1868, 273). Nur äußerst fein verteiltes gefälltes Pt wird von dem Säuregemisch befriedigend angegriffen. Noch so dünnes und möglichst fein zerschnittenes Blech wird selbst bei tagelangem Digerieren bei höherer Temp. nicht vollständig gel. Auch erfolgt die Einw. bei größeren Mengen Mohr nur sehr langsam. A. Gutbier u. F. Bauriedel (*Ber.* 42, (1909) 4244); Von Müller (*Dissert.*, 25); F. Bauriedel (*Unterss. über das Platin, Dissert., Erlangen* (*Nürnberg*) 1910, 12). — 4. Man übergießt reines H_2PtCl_6 mit höchst konz. HBr, raucht den Überschuß des Lösungsmittels auf dem Wasserbade ab, wiederholt dies etwa sechsmal, fügt Br enthaltendes HBr hinzu, behandelt das Rk.-Prod. in gleicher Weise drei- bis viermal, nimmt den Rückstand mit mäßig verd. HBr auf, filtriert und läßt über BaO verdunsten. Gutbier u. Bauriedel (*a. a. O.*, 4246); Von Müller (*Dissert.*, 28); Bauriedel (*Dissert.*, 13). — 5. Zur Darst. einer Lsg. löst man wasser- und salzsäurefreies $PtCl_4$ in der 20- bis 30fachen Menge konz. HBr (D. 1.49) und dampft auf etwa die Hälfte ein. A. Gutbier u. A. Rausch (*J. prakt. Chem.* [2] 88, (1913) 410).

Karmoisinrote klare [auch Halberstadt] Kristalle. Monoklin. Gewöhnlich treten nur Flächen eines Prismas und des basischen Pinakoids auf. Neben $CaCl_2$ werden die blanken Flächen allmählich durch Verlust von HBr matt. Schm. unter 100° unter Abgabe von HBr, Br und H_2O, wird dann bei 100° allmählich zu einem festen Gemenge von $PtBr_2$ mit H_2PtBr_6. Zerfließt augenblicklich an der Luft. Außerordentlich ll. in W., A. und Aether. Topsöe. L. in W., A., Ae., Chloroform und Essigsäure. Halberstadt. Bildungswärme der wss. Lsg. aus $PtBr_4$ und 2HBr, aq. + 18.27; aus Pt, Br_4 und 2HBr-Lsg. + 60.70 Kal., L. Pigeon (*Compt. rend.* 113, (1891) 476; *Bull. soc. chim.* [3] 7, (1892) 118; *Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 484); für die letztere Bildungsweise + 57.64 Kal. Thomsen bei Pigeon. — Die Lsg. (1 Mol.) gibt mit $AgNO_3$-Lsg. (2 Mol.) Ag_2PtBr_6, das farblos in Lsg. bleibt, selbst bei mehrstündigem Kochen. Pigeon (*a. a. O.*, 487).

			Topsöe (Mittel)
Pt	198	23.51	23.55
6Br	480	57.00	57.23
$H_2,9H_2O$	164	19.49	
$H_2PtBr_6,9H_2O$	842	100.00	

b) *Bromoplatinate.* — Zur Darst. tropft man die Lsg. des betreffenden Bromids zu der der Säure und krist. die erhaltenen Ndd. aus verd. HBr um. Gutbier u. Bauriedel (*a. a. O.*, 4245); Bauriedel (*Dissert.*, 15). — Die Salze des NH_4, K, Rb, Cs sind in größeren Aggregaten nicht darstellbar, jedoch deutlich ausgebildete einander isomorphe reguläre Oktaeder. H. Lenk bei Von Müller (*Dissert.*, 27). Die Verbb. mit Alkylammmoniumbromiden kristallisieren ausgezeichnet. Die mit den Bromiden des Monomethyl-, Trimethyl- und Monoaethylammoniums sind regulär; des Diaethyl- und n-Propylammoniums deutlich monoklin; des n-Butylammoniums, Aethylen- und Propylendiammoniums mit tafligen oder prismatischen Formen und grader Auslöschung sind eher rhombisch als monoklin; des Triaethyl-, i-Propyl- und i-Butylammoniums, sowie zweite Kristallisationen des Diaethylammoniums mit mehr monoklinem als rhombischem Habitus und grader oder wenig schiefer Auslöschung sind meist flach prismatisch entwickelt. H. Lenk bei Gutbier u. Bauriedel (*a. a. O.*, 4245). Kristallographisch undefinierbare schuppige oder filzige Aggregate bilden die Verbb. mit Anilin-, Dimethyl- und Aethylanilin-, sowie β-Naphtylammoniumbromid. Monoklin sind die o- und p-Phenylendiamin-Verbb. Mehr monoklin als rhombisch erscheinen die o- und p-Toluidin-, α-Naphtyl- und Benzylaethylammonium-, sowie Chinolin-Verbb. Sie sind meist flach prismatisch entwickelt und zeigen grade oder wenig schiefe Auslöschung. Eher rhombisch als monoklin (mit tafligen oder prismatischen Formen und grader Auslöschung) sind die Derivate des m-Toluidins, 1.2.4-, 1.3.4- und 1.4.5-Xylidins, des Pyridins, α-Pikolins und Benzylammoniums. Lenk bei Gutbier (*Ber.* 43, (1910) 3229). Bei sämtlichen nicht regulären Salzen findet sich fast durchweg kräftige Lichtbrechung und starke Doppelbrechung. Glasglanz, bisweilen auch Diamantglanz. Lenk. Die Schmpp. der Verbb. mit anorganischen Radikalen liegen hoch, nachdem bereits lange vorher unter Dunkelfärbung Zusammensintern erfolgt ist. — Meist nur wl. in k. W., besser in w., ebenso besser in w. als k. HBr. Kochen mit W. zers. die Salze der aromatischen Basen fast ausnahmslos. Unl. in k. abs. A., l. in sd. Besser l. in wss. A. In verd. Lsgg. schwach, in konz. stärker gelbrot gefärbt. Hydrazinhydrat entfärbt schon in der Kälte unter Abscheidung von Pt und Entw. von N, Hydrazinsulfat wirkt ebenso erst beim Erwärmen. NH_3 gibt bei gewöhnlicher Temp. gelbe, sich beim Erhitzen völlig entfärbende Lsgg. Konz. NaOH zers. beim Erhitzen. Gutbier u. Bauriedel (*a. a. O.*, 4245); Gutbier (*a. a. O.*, 3230); Von Müller (*Dissert.*, 27); Bauriedel (*Dissert.*, 15). Die Derivate aliphatischer Ammonium-Verbb. werden von W. im allgemeinen schon bei gewöhnlicher Temp. zu prächtig roten Fll. gelöst, während die aromatischen Derivate in k. W. mit gelber Farbe meist nur swl., in w. etwas mehr mit gelbroter bis roter Farbe l. sind. Durch Kochen mit viel W. werden sie fast ausnahmslos zers. In verd. HBr sind die Anlagerungs-Verbb. bei gewöhnlicher Temp. unter B. gelber Fll. verhältnismäßig wl., beim Erhitzen mit roter Farbe so gut l., daß sie aus diesem Mittel sehr gut umkrist. werden können. Swl. in k. und sd. A., l. in mit W. oder verd. HBr versetztem. Sämtliche Lsgg. werden beim Verdünnen rein gelb. So gut wie unl. in Toluol. Konz. Laugen machen die Basen frei und geben beim Erhitzen farblose bis gelbe Lsgg. NH_3 bildet bei gewöhnlicher Temp. rein gelbe, beim Erwärmen farblose Fll. Hydrazinhydrat entfärbt in der Kälte, schneller bei höherer Temp. unter Abscheidung von Pt und Entw. von N. Ebenso verhält sich Hydrazinsulfat oder -chlorid bei Ggw. von Alkali. Gutbier u. Rausch (*a. a. O.*, 412).

III. Platin, Brom und Sauerstoff. [*Oxy-*]*Tetrabromplatinsäure.* $H_2Pt(OH)_2Br_4$. — Ist in der wss. Lsg. von $PtBr_4$ vorhanden. Die Leitfähigkeit μ bei 25° (in reziproken Ohm) ist für die Verdd. v (1 auf 1 g-Mol. $PtBr_4$):

v	128	256	512	1024
μ	344.4	348.9	353.6	359.4

Aus diesen Zahlen und den spez. Leitfähigkeiten von Gemischen von $PtBr_4$ mit NH_3 bzw. NaOH (Neutralisationsgemische) [Zahlen und Kurven im Original] geht hervor, daß in der Lsg. von $PtBr_4$ in W. eine zweibasische Säure enthalten ist. [Vgl. a. die Salze der Säure, z. B. mit Tl oder Ag.] A. Miolati u. I. Bellucci. (*Atti dei Linc.* [5] 9, (1900) II, 143, 146; *Gazz. chim. ital.* **30**, (1900) II, 584, 587; *Z. anorg. Chem.* **26**, (1901), 225, 227, 229).

IV. Platin, Brom und Stickstoff. A. *Platinbromide mit Ammoniak und mit Ammonium.* a) $PtBr_2,xNH_3$. α) *Mit 2 Mol. NH_3.* — S. $[Pt(NH_3)_4]PtBr_4$ bei den Tetrammin- und trans- und cis-$[Pt(NH_3)_2Br_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

β) *Mit 4 Mol. NH_3 und x Mol. H_2O.* — S. $[Pt(NH_3)_4]Br_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) $PtBr_4,xNH_3$. α) *Mit 2 Mol. NH_3.* — S. trans- und cis- $[Pt(NH_3)_2Br_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit 4 Mol. NH_3.* — S. $[Pt(NH_3)_4Br_2]Br_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

γ) *Mit 5 Mol. NH_3.* — S. unter $PtBr_4$ [S. 318].

δ) *Mit 6 Mol. NH_3.* — S. unter $PtBr_4$ [S. 318].

c) *Ammoniumplatinibromid. Ammoniumhexabromoplatinat.* $(NH_4)_2PtBr_6$. — 1. Man löst Pt elektrolytisch in HBr [ähnlich wie in HCl, s. S. 308] und gibt die Lsg. zu der sehr verd. von NH_4Br langsam unter fortwährendem Rühren hinzu. E. H. Archibald (*Proc. Edinb. Soc.* 29, (1908/09) VIII; *Z. anorg. Chem.* **66**, (1910) 181). — 2. Man schm. in einem Porzellangefäß allmählich 6 T. $(NH_4)_2SO_4$ und fügt bei etwa 300° unter Umrühren 1 T. NH_4Br oder einfacher pulverisiertes KBr, das mit Platinschwarz oder dünnen Platinblättchen vermischt ist, hinzu. Indem man mit einem Thermometer umrührt und auf 330° hält, wird die M. lebhaft rot und schäumt ziemlich stark, während sich gleichzeitig weiße Dämpfe von NH_4Br und $(NH_4)_2SO_4$ entwickeln. Nach 10 bis 15 Minuten langem Erhitzen nimmt man mit möglichst wenig W. auf, filtriert, wäscht mit wenig k. W., bis dieses gefärbt durchzulaufen beginnt, löst den Nd. auf dem Filter mit sd. W. (wobei ein kleiner Rückstand von nicht angegriffenem Pt hinterbleibt), konz. die Lsg. und läßt allmählich erkalten. Ausbeute bei Anwendung von Platinschwamm oder sehr feinem Schwarz gleich $^2/_3$ des angewandten. G. Méker (*Compt. rend.* **125**, (1897) 1029). — 3. [Benutzt zur Best. des At.-Gew.] Man versetzt die wss. Lsg. von $PtBr_4$ mit NH_4Br und verfährt wie nach (5). W. Halberstadt (*Ber.* **17**, (1884) 2964). — 4. Man fällt H_2PtBr_6-Lsg. mit NH_4Br, H. Topsöe (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1868**, 127), L. von Müller (*Dissert.*, 29), C. J. Obermaier (*Ueber die Einw. von Co ..... u. zur Kenntnis von Platin u. Gold, Dissert., Erlangen* **1910**, 47) [s. a. A. Gutbier, F. Krauss u. L. von Müller (*Ber. Erl.* **45**, (1914) 25)], und trocknet bei 100°. Topsöe. — 5. [Benutzt zur Best. des At.-Gew.] Man versetzt eine stark verd. wss. Lsg. von H_2PtBr_6 mit der ber. Menge NH_4Br, konz. durch Eindampfen und läßt zur Kristallisation stehen. Die zuerst erhaltenen Kristalle krist. man aus W. um (α) und konz. die Mutterlauge der ersten Abscheidung (β) und die vom Umkristallisieren (γ) nochmals. Man wäscht sorgfältig aus, trocknet bei 100°, zerreibt zu feinem Pulver und trocknet nochmals. Halberstadt.

Nach (2) karmoisinrote glänzende Kristalle. Aus h. Lsg. durch Erkalten Kubooktaeder mit sehr entwickelten Oktaederflächen, aus k. Lsg. durch freiwilliges Verdunsten viel mehr würfelähnlich. Durch Verdunsten an freier Luft nach einigen Monaten bis zu 2 bis 2.5 mm lange kubische Kristalle mit bisweilen schwachen oktaedrischen Modifikationen. Méker. Nach (3) und (5) karmoisinrote kleine Oktaeder. Halberstadt. Nach (4) orangerotes

Kristallpulver von der Farbe des Goldschwefels, Topsöe, dunkelbraunroter Nd. von Müller; Obermaier. Durch langsames Erkalten der sd. oder langsames Verdunsten der k. Lsg. karmoisinrote große reguläre Kubooktaeder mit vorherrschendem Oktaeder, Topsöe; nach dem Umkristallisieren aus k. W. tief dunkelbraune reguläre Oktaeder. von Müller; Obermaier. D. 4.20, H. Topsöe (*Arch. phys. nat.* [2] **45**, (1872) 223; *J.-B.* **1873**, 76), 4.265. Archibald (*a. a. O.*, 191). Mol.-Gew. 713.4, Mol.-Vol. 169.9. Topsöe. — Oberhalb 185° etwas zersetzt. Archibald (*a. a. O.*, 194). Zers. sich beim Erhitzen zu etwa 70 % in Pt, NH_4Br und Br (gef. 31.93 u. 30.92 % freies Br, 0.79 u. 0.80 freien N, ber. 45.02 Br), bei möglichst sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit zum größeren Teile in Pt, HBr, NH_4Br und N (gef. 1.28 u. 1.58 % N, ber. 2.62). Pr. Ch. Rây u. A. Ch. Ghosh (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 187). Wl. in W., 0.59 T. in 100 T. Lsg. bei 20°, Halberstadt, 1 T. in 200 T. W. von 15° mit tief orangeroter Farbe. Topsöe. — Völlig reines zur Best. des At.-Gew. von Pt benutztes enthält 37.862 T. Pt auf 100 T. $(NH_4)_2Br_6$ (Mittel aus 3 Bestt.). Archibald (*a. a. O.*, 195).

	Berechnet	Méker. nach (2)		Halberstadt. Gefunden (3, α)		(3, β)		(5, α)	
Pt	27.32	27.24	27.68	27.436	27.418	27.458	27.392	27.430	27.419
Br	67.60	66.96							
N	3.94	3.85							

	Halberstadt. (5, β)		(5, γ)		Topsöe. (4)	von Müller. (4)		Obermaier. (4)
Pt	27.402	27.386	27.446	27.432	27.73	27.42	27.37	27.36

B. *Platobromid-Hydroxylamin.* $PtBr_2,4NH_2OH$. — S. $[Pt(NH_2OH)_4]Br_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

C. *Platinibromid-Nitrosylbromid.* $PtBr_4,2NOBr$. *Stickoxydplatinbromid.* — Bildet sich beim Lösen des Pt in einem Gemisch von HBr und überschüssiger HNO_3. — Dunkelbraunes, aus mkr. Würfeln bestehendes Pulver. Feuchtigkeit zers. unter Entw. von N_2O_3 augenblicklich. Selbst neben $CaCl_2$ schnell unter Abgabe von NOBr zers. — Die schnell zwischen Papier gepreßte Verb. hinterläßt beim Glühen 26.65 bis 28.1 % Pt (ber. 27.35). H. Topsöe (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1868**, 2; *J. B.* **1868**, 274).

D. *Basische Platinibromide-Ammoniake.* a) $Pt(OH)_2Br_2,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)_2]Br_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

b) $Pt(OH)Br_3,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)Br]Br_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

E. *Platininitritbromid-Ammoniak.* $Pt(NO_2)_2Br_2,2NH_3$. — S. trans- und cis-$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Br_2]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

F. *Platinnitratbromide-Ammoniake.* a) *Platoplatininitratbromid-Ammoniak.* $Pt(NO_3)_2Br,4NH_3,H_2O$. — S. [mit 1 At. H weniger] die Verb. $[Br(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3Br](NO_3)_4,2H_2O$ bei den mehrkernigen Platiaken.

b) *Platininitratbromide-Ammoniake.* b¹) *Von normalem Salz.* α) $Pt(NO_3)_3Br,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4(NO_3)Br](NO_3)_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β) $Pt(NO_3)_2Br_2,xNH_3$. β¹) *Mit 3 Mol.* NH_3 *und 1 Mol.* H_2O. — S. $[Pt(NH_3)_3(NO_3)_2Br]Br,H_2O$ bei den Triamminplatinisalzen (Platiaken).

β²) *Mit 4 Mol.* NH_3. — S. $[Pt(NH_3)_4Br_2](NO_3)_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

b²) *Von basischem Salz.* $Pt(OH)(NO_3)_2Br,xNH_3$. α) *Mit 3 Mol.* NH_3 *und 1 Mol.* H_2O. — S. $[Pt(NH_3)_3(NO_3)_2(OH)]Br,H_2O$ bei den Triamminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit 4 Mol. NH_3.* — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)Br](NO_3)_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

G. *Platoamid-Platininitratbromid-Ammoniak.* $Pt(NH_2)_2,Pt(NO_3)_2Br_2,6NH_3$. — S. [mit 2 At. H weniger] $[Br(NH_3)_3Pt(NH)_2Pt(NH_3)_3Br](NO_3)_2$ bei den mehrkernigen Platiaken.

V. Platin, Brom und Schwefel. A. *Platinsulfatbromide-Ammoniake.* a) *Platoplatinisulfatbromid-Ammoniak.* $Pt(SO_4)Br,4NH_3,H_2O$. — S. [mit 1 At. H weniger] $[Br(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3Br](SO_4)_2,2H_2O$ bei den mehrkernigen Platiaken.

b) *Platinisulfatbromide-Ammoniake.* b¹) *Von normalem Salz.* α) $Pt_2(SO_4)_3Br_2,8NH_3,H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_4(SO_4)Br]_2SO_4,H_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β) $Pt(SO_4)Br_2,xNH_3$. β¹) *Mit 3 Mol. NH_3 und 1 Mol. H_2O.* — S. $[Pt(NH_3)_3(SO_4)Br]Br,H_2O$ bei den Triamminplatinisalzen (Platiaken).

β²) *Mit 4 Mol. NH_3.* — S. $[Pt(NH_3)_4Br_2]SO_4$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

b²) *Von basischem Salz.* $Pt(OH)(SO_4)Br,4NH_3,2H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)(SO_4)]Br,2H_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

B. *Platininitratsulfatbromid-Ammoniak.* $Pt(NO_3)(SO_4)Br,4NH_3,H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_4(NO_3)Br]SO_4,H_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

VI. Platin, Brom und Chlor. *Platinchloridbromide-Ammoniake.* a) *Platoplatinichloridbromid-Ammoniak.* $PtCl_2Br,4NH_3$. — S. [mit 1 At. H weniger] $[Br(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3Br]Cl_4$ bei den mehrkernigen Platiaken.

b) *Platinichloridbromide-Ammoniake.* b¹) *Von normalem Salz.* α) $PtCl_3Br,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4ClBr]Cl_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β) $PtCl_2Br_2,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$ und $[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

b²) *Von basischem Salz.* α) $Pt(OH)Cl_2Br,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)Br]Cl_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β) $Pt(OH)ClBr_2,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)Cl]Br_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

Platin und Jod.

I. Platinjodide. A. PtJ_2. *Platojodid.* — Ist kaum darstellbar. G. Clementi (*N. Cimento* 2, 192; *J. B.* 1855, 420). — 1. Man übergießt $PtCl_2$ mit HJ der D. 1.96 und trocknet bei 100°. So viel reiner als nach (2). W. Peters (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 167). — 2. Man erwärmt (in der Kälte erfolgt keine Einw.) durch Erhitzen von H_2PtCl_6 erhaltenes und mit A. ausgewaschenes $PtCl_2$ mit wss. KJ ¼ Stunde, wäscht und trocknet. J. L. Lassaigne (*J. Chim. méd.* 8, (1832) 708; *Ann. Chim. Phys.* 51, (1832) 113). So kaum völlig rein, weil bei zu kurzem Erhitzen das $PtCl_2$ nicht völlig zers. wird, bei zu langem aber das gebildete PtJ_2 teilweise in Pt und PtJ_4 zerfällt. H. Topsöe (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1869, 74). — 3. Man löst K_2PtCl_4 (1 Mol.) im etwa 5-fachen Gew. sd. W., gibt eine Lsg. (1:4) der ber. Menge KJ (2 Mol.) hinzu, erwärmt kurze Zeit auf

dem sd. Wasserbade, läßt über Nacht stehen, saugt ab, wäscht mit W. und trocknet bei 90°. Ausbeute 98 bis 99%. L. RAMBERG (*Z. anorg. Chem.* 83, (1913) 36). — Nach (1) schwarz, PETERS; nach (2) zartes schwarzes, sich wie Kienruß an die Finger hängendes, geruchloses, geschmackloses, luftbeständiges, LASSAIGNE; nach (3) tiefbraunviolettes, nach dem Trocknen fast schwarzes Pulver. RAMBERG. Verliert ungefähr beim Sdp. des Hg das J unter Hinterlassung von Platinschwamm. LASSAIGNE. Nimmt in NH_3, indem es zuerst rot, dann orangefarbig wird, 6 Mol. davon (gef. 5.847, 6.159) auf, behält davon in der Leere 4 Mol. (gef. 4.091, 4.035), indem es dunkelbraun wird, und nimmt in NH_3 dann wieder 2 Mol. (gef. 2.086, 2.135) auf. PETERS. Wird durch KOH oder NaOH in PtO verwandelt, von dem sich ein Teil als schwarzes Pulver abscheidet, der andere gelöst bleibt. NH_3 liefert beim Digerieren ein dunkelgelbgrünes Pulver, das beim Erhitzen W., NH_3, J und NH_4J entwickelt. K. wss. HJ der D. 1.038 nimmt allmählich PtJ_4 auf, während Pt ungel. bleibt. Aehnlich, doch schwächer wirkt h. wss. KJ. Ohne Wrkg. sind W., A., konz. HNO_3, HCl, H_2SO_4. LASSAIGNE. Wl. in wss. Na_2SO_3. TOPSÖE.

			LASSAIGNE (Mittel).	TOPSÖE.	RAMBERG.
		nach	(2)	(2)	(3)
Pt	198	43.81	43.95	44.63	43.43
2J	254	56.19	56.05	54.50	56.45
PtJ_2	452	100.00	100.00	99.13	99.88

B. PtJ_3. *Platintrijodid. Platoplatinijodid.* (?) — Man fällt überschüssige verd. H_2PtCl_6 (unter Erwärmen, CLEMENTI) durch KJ, befreit vom beigemengten K_2PtCl_6 durch Waschen mit viel h. W. [hierbei tritt teilweise Zers. unter Abscheidung von Pt ein, TOPSÖE] und trocknet. — Entwickelt bei 121° viel J, bei Glühhitze quantitativ. L. in Königswasser unter Freiwerden des J. Tritt an sd. W. wenig J ab. Färbt sich unter NH_3 erst grünlich, dann braun, schließlich rot. Die darüber stehende Fl. gibt beim Abdampfen kleine Kristalle. L. in KOH zu einer gelben Fl., die beim Neutralisieren mit HNO_3 blaßrot und beim Uebersättigen damit entfärbt wird. Ll. mit weinroter Farbe in wss. KJ [unter B. von K_2PtJ_6 und K_2PtJ_4, CLEMENTI], sowie in HJ. Ohne Wrk. sind W., A., Ae., k. HNO_3, H_2SO_4 und HCl. KANE (*Phil. Mag.* [3] 2, (1833) 197). — KANE fand 35% Pt (ber. 34.2). TOPSÖE konnte, obwohl er auch NaJ anwandte, nie ein Prod. mit mehr als 28.82% Pt erhalten. Er vermutet daher, daß KANE's H_2PtCl_6-Lsg. $PtCl_2$ enthielt.

C. PtJ_4. *Platinijodid.* — 1. Man erhitzt fein verteiltes Pt mit J im zugeschm. Rohr bis zur Rk., nicht aber bis zur Zers. des Jodids. CLEMENTI. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Luftdruck verbindet sich Platinschwamm nur unvollkommen mit J, durch Erwärmen mit J und W. oder mit HJ und HNO_3 wird kein PtJ_4 gebildet. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* 5, (1829) 334; 8, (1832) 712). Bildungswärme aus Pt und festem bzw. gasförmigem J +17.4 bzw. 39.0 Kal. L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 496). — 2. Man löst Pt in J- und HJ-Lsg., verdampft die dunkelrote Lsg. zur Trockne, erhitzt den Rückstand im Luftbad auf 180° und wäscht mit W. aus. W. PULLINGER (*J. Chem. Soc.* 59, (1891) 598; *Ber.* 24, (1891) 2294). — 3. Durch Einw. von HJ auf PtO_2,xH_2O. CLEMENTI. — 4. Man mischt verd. möglichst säurefreie $PtCl_4$- und KJ-Lsg., erhitzt zum Kochen, wäscht die ausgefallene Verb. und trocknet. LASSAIGNE (*Ann.* 8, (1833) 186). Die Fällung aus 1 Mol. $PtCl_4$ und 4 Mol. KJ ist zwar quantitativ, geht aber nur beim Erhitzen schnell vor sich. Die zuerst gelbe Fl. wird (bei Anwendung verd. Lsgg.) völlig dunkel granatrot, bleibt aber klar, trübt sich erst nach längerer Zeit (in der Kälte) und scheidet an den Wänden und auf dem Boden des Gefäßes schwarzes PtJ_4 ab, indem sie gleichzeitig viel heller, gelb, wird. Bei gewöhnlicher Temp. ist der Nd. erst nach mindestens 24 Stunden vollständig; bei 50° ist die Rk. viel schneller. Man sammelt den Nd., wäscht auf dem Filter und trocknet in der Leere bei gewöhnlicher

Temperatur. PIGEON (*a. a. O.*, 491). — 5. Man gießt in H_2PtCl_6-Lsg. die ber. Menge KJ, wäscht aus und trocknet. PIGEON (*a. a. O.*, 448). H_2PtCl_6 bildet mit wss. KJ ein tief rotes klares Gemisch, das beim Verdünnen oder Erwärmen braun und trübe wird und PtJ_4 absetzt, doch stets unvollständig. Der Nd. wird mit sd. W. gewaschen und getrocknet. Enthält die Lsg. des Pt freie HCl, so entwickelt sich beim Erwärmen des Gemisches Joddampf. LASSAIGNE. Beim Kochen scheint ein kleiner Teil des K_2PtJ_6 sich so zu zers., daß sich dem PtJ_4 etwas Pt beimischt, daher beim Schlämmen Metallblättchen zurückbleiben. Das PtJ_4 selbst wird durch W. selbst bei mehrstündigem Destillieren durchaus nicht zersetzt. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1869**, 77; *J. B.* **1870**, 388). — 6. Beim Vermischen von überschüssigem H_2PtCl_6 oder $MgPtCl_6$ mit HJ, letzteres in geringem Ueberschuß, I. BELLUCCI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **11**, (1902) I, 8; *Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) I, 147), bildet sich ein kräftig purpurfarbenes Gemisch, das bei gewöhnlicher Temp. nach kurzer Zeit [nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad, BELLUCCI] reichliche Mengen der reinen verhältnismäßig leicht mit sd. W. zu waschenden Verb. absetzt. TOPSÖE. Man dekantiert die überstehende Fl., wäscht wiederholt mit sd. W., dekantiert, sammelt auf dem Filter und trocknet bei 100°. BELLUCCI.

Nach (4) schwarz und flockig oder kristallinisch, LASSAIGNE; nach (5) schwarz kristallinisch, PIGEON; nach (6) schwarzes sehr schweres amorphes Pulver. TOPSÖE; BELLUCCI. Geruch- und geschmacklos. LASSAIGNE. Gibt bei gewöhnlicher Temp. J-Dämpfe ab (in 24 Stunden 1.4% [Näheres im Original]), wodurch sich der in sämtlichen Analysen zu gering gef. J-Gehalt erklärt. PIGEON (*a. a. O.*, 493). Verliert beim längeren Erhitzen auf 100° sehr wenig J, TOPSÖE, fängt bei 131° an Joddampf zu entwickeln und hinterläßt endlich Pt. Auch bei vorsichtigem teilweisen Austreiben des J hinterbleibt kein PtJ_2, sondern ein Gemenge von PtJ_4 und Platin. LASSAIGNE. Bemerkenswert beständig, gibt selbst an schm. Na_2CO_3 das J nicht völlig ab. PULLINGER. — Unl. in W., beim Kochen damit nicht zers. LASSAIGNE. Ll. mit schwach gelblicher Farbe in NaOH oder Na_2CO_3. Die zur Trockne verdampften Lsgg. geben beim Glühen den größeren Teil des J als solches ab. TOPSÖE. NH_3 erzeugt zinnoberrotes $PtOJ_2,2NH_3,H_2O$ [S. 327]. KANE (*Phil. Trans.* **132**, (1842) 299). L. in NH_3 unter B. des Jodids einer Platinbase, in H_2SO_3 oder Alkalisulfiten unter B. von Platosulfit, TOPSÖE, in wss. Cl allmählich zu H_2PtCl_6, entweder unter Freiwerden des J oder bei mehr Cl unter B. von Jodchlorid. K. konz. H_2SO_4 zers. nicht, entwickelt beim Erhitzen J. Verbindet sich mit anderen Jodiden zu kristallisierbaren Doppelsalzen. LASSAIGNE. Nur die Alkalijodide lösen leicht, andere Jodide ziemlich spärlich. TOPSÖE. Die rote Farbe, die beim Lösen in KJ entsteht, wird zerstört durch Harn, Eiweiß, Gerbsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure, KCN, Rhodanide und Fll., in denen Fleisch oder vegetabilische Substanzen gekocht worden sind; nicht durch Stärke, Zucker, Gummi, Dextrin, Gelatine, Glycerin, HNO_2, Oxalsäure, Harnstoff, Harnsäure. [Anwendung zur Wasseruntersuchung im Original.] F. FIELD (*Chem. N.* **43**, (1881) 180; *Ber.* **14**, (1881) 1296). [S. a. S. 242.] L. in A. mit gelbgrüner Farbe und unter einiger Zers., [ältere Angabe], in 95grädigem A. völlig l. bei gewöhnlicher Temp. ohne Zers., die erst im Licht nach einiger Zeit erfolgt. BELLUCCI. Die mol. Leitfähigkeit von alkoh. PtJ_4-Lsg. wächst mit der Verd. und erreicht bei Verdd. von etwa 600 l den konstanten Wert 24.6. (Die Leitfähigkeit alkoh. J-Lsgg., die mit der Zeit wächst, erreicht bei Ggw. von Platinschwarz in etwa 25 Stunden ein Maximum.) E. H. ARCHIBALD u. W. A. PATRICK (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, 369; *C.-B.* **1912** II, 97).

		PULLINGER.	LASSAIGNE.	PIGEON.			BELLUCCI.	
	nach	(2)	(4)	(4)		(5)	(6)	
Pt	27.74	28.2	28.60	28.33	28.50	27.84	27.64	28.48
J	72.26		71.91		71.47			
PtJ_4	100.00		100.00		99.97			

II. Platin, Jod und Wasserstoff. *Platinijodid-Jodwasserstoff. Hexajodoplatinisäure.* $H_2PtJ_6,9H_2O$. a) *Die Säure.* — Ist nach LASSAIGNE wasserfrei. Doch scheint dieser die Verb. nicht analysiert zu haben. — K. verd. HJ, die man längere Zeit mit PtJ_4 digeriert, bildet eine schön purpurrote Lsg., die beim Verdunsten in der Leere, LASSAIGNE, oder bei gelindem Abdampfen, TOPSÖE, Kristalle liefert. — Rotschwarze, federförmig vereinigte Nadeln, LASSAIGNE; braune metallglänzende sechsseitige Tafeln. Monokline Kombinationen a{100}, m{110}, o{111}; tafelförmig nach a; häufig nach derselben Fläche Zwillinge. [Angenäherte Winkel im Original.] [Nach GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 606).] Zerfließt an der Luft sogleich oberflächlich unter Verlust von HJ und B. eines matten schwarzen Ueberzuges von PtJ_4. TOPSÖE. Geruchlos, von etwas schrumpfendem, nicht saurem Geschmack. LASSAIGNE. Entwickelt in der trocknen Leere langsam etwas HJ, LASSAIGNE; verliert bei 100° vollständig H_2O und HJ, zusammen 36.65% (ber. 37.21), und hinterläßt PtJ_4. TOPSÖE. Sll. in W. mit karmoisinroter Farbe. Die Lsg. setzt allmählich PtJ_4 ab, schneller im Sonnenlicht und beim Verdünnen, LASSAIGNE; schneller beim Erwärmen. TOPSÖE. Cl fällt J und PtJ_4. Alkalien bilden sogleich Doppelsalze. LASSAIGNE.

				TOPSÖE (Mittel). (α)	(β)
Pt	198	17.57		17.35	17.43
4J	508	45.21	67.82	67.85	
2J	254	22.61	37.22	36.65	
$2H,9H_2O$	164	14.61			
$H_2PtJ_6,9H_2O$	1124	100.00			

(α) war durch Abdampfen bei gelinder Wärme, (β) bei gewöhnlicher Temp. neben CaO dargestellt. TOPSÖE.

b) *Jodoplatinate.* — Braun, metallglänzend. Zuweilen etwas zerfließlich, gewöhnlich jedoch luftbeständig. Aeußerst ll. Die Lsgg. sind karmoisinrot und zers. sich teilweise, die der Alkalisalze in geringerem Grade. Sie verlieren schon weit unter 100° J. SO_2 und Alkalisulfite zers. augenblicklich unter B. von Platosulfit und Entfärbung. TOPSÖE.

III. Platin, Jod und Sauerstoff. A. *Tetrajodplatinisäure.* $H_2Pt(OH)_2J_4$. — Daß eine solche Säure besteht, zeigt sich an ihren Salzen mit Ag, Pb, Tl und Hg [s. diese], die aus der Lsg. von PtJ_4 in A. mit den Salzen der erwähnten Metalle erhalten werden. BELLUCCI.

B. *Platinjodat* [?] — HJO_3 gibt mit der Lsg. von $PtCl_4$ einen gelben in W. etwas l. Niederschlag. PLEISCHL.

IV. Platin, Jod und Stickstoff. A. *Platinjodide mit Ammoniak und mit Ammonium.* — [Verbb. von basischen Platinjodiden mit NH_3 s. unter D. (S. 327).]

a) *Platojodid-Ammoniake.* PtJ_2,xNH_3. α) *Mit 2 Mol. NH_3.* — S. trans- und cis-$[Pt(NH_3)_2J_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

β) *Mit 4 Mol. NH_3.* — S. unter PtJ_2 [S. 324] und $[Pt(NH_3)_4]J_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

γ) *Mit 6 Mol. NH_3.* — S. unter PtJ_2 [S. 324].

b) *Platoplatinijodide-Ammoniake.* α) $7PtJ_2,PtJ_4,16NH_3$. — S. $Pt_2(NH_3)_4J_{4\frac{1}{2}}$ bei den Platiaken unbekannter Natur.

β) $3PtJ_2,PtJ_4,8NH_3$. — S. $Pt_2(NH_3)_4J_5$ bei den Platiaken unbekannter Natur.

γ) PtJ_2,PtJ_4,xNH_3. γ[1]) *Mit 4 Mol. NH_3.* — S. $Pt_2(NH_3)_4J_6$ bei den Platiaken unbekannter Natur.

γ[2]) *Mit 8 Mol. NH_3.* — S. [mit 2 At. H weniger] $[J(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3J]J_4$ bei den mehrkernigen Platiaken.

c) *Platinijodid-Ammoniake.* PtJ_4,xNH_3. α) *Mit 2 Mol. NH_3.* — S. trans- und cis-$[Pt(NH_3)_2J_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit 4 Mol. NH_3.* — S. $[Pt(NH_3)_4J_2]J_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

d) *Platiniperjodid-Ammoniak.* $PtJ_4J_2,2NH_3$. — S. cis-$[Pt(NH_3)_2J_4.J_2]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

e) *Ammoniumplatinijodide.* α) NH_4J,PtJ_4 (?). — [S. die Angabe von Topsöe bei β).] — Darst. wie bei β). — Kleine metallglänzende schwärzliche quadratische Tafeln. Wasserfrei, luftbeständig, wl. in Wasser, unl. in A. — Hinterläßt beim Glühen 23 % Pt (ber. 23.25). Lassaigne (*J. Chim. méd.* 8, (1832) 715).

β) $2NH_4J,PtJ_4$. *Bzw.* $(NH_4)_2PtJ_6$. — 1. Man digeriert PtJ_4 mit NH_4J-Lsg. und verdunstet die rote Fl. vorsichtig. Lassaigne. — 2. Man löst PtJ_4 in NH_4J und verdunstet neben CaO. Topsöe (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1869, 84 [I]). — 3. Man gibt zu überschüssiger mäßig konz. NH_4J-Lsg. allmählich 10%ige H_2PtCl_6-Lsg. unter Schütteln, wäscht mit wenig W. und verd. A. und trocknet im Exsikkator. R. L. Datta (*J. Am. Chem. Soc.* 35, (1913) 1187). — Nach (1) kleine vierseitige luftbeständige Blättchen. Lassaigne. Schwarze metallglänzende spröde Würfeloktaeder mit vorherrschenden Oktaederflächen, kleiner als die des K-Salzes. Ueberschüssiges NH_4J verändert diese Form nicht. [S. die K-Verb.] Topsöe (I). Nach (3) schwarzes Pulver. Datta. Regulär. Topsöe (*Arch. phys. nat.* [2] 45, (1872) 223; *J. B.* 1873, 76 [II]). D. 4.61. Topsöe (I; II). Mol.-Vol. 216.0. Topsöe (II). Erhitzen zers. unter Entw. von J-Dämpfen, dann von weißen Wolken von NH_4J und Hinterlassung von Platin. Datta. Wl., Lassaigne, l. (weniger als das K-Salz), Datta, ll., Topsöe, in W. zu einer dunkelroten Lsg. Datta. Die Lsg. zers. sich allmählich unter Abscheidung von fein verteiltem PtJ_4, das man durch Schlämmen mit A., der das Salz nicht löst, entfernen kann. Vielleicht rührte also der hohe Platingehalt in α) von beigemengtem PtJ_4 her. Topsöe (I). Praktisch unl. in einer gesättigten Lsg. von NH_4J. Datta. Unl. in Alkohol. Lassaigne. — Enthält auf 17.01 T. NH_4J 82.99 T. PtJ_4. Lassaigne.

			Topsöe. nach (2)	Datta. (3)
$2NH_4$	36	3.61		
Pt	198	19.83	19.66	19.77
6J	762	76.55	76.24	76.50
$(NH_4)_2PtJ_6$	996	100.00		

B. *Platojodid-Hydrazin.* $PtJ_2,4NH_2.NH_2$. — S. $[Pt(NH_2.NH_2)_4]J_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken),

C. *Platoamid-Platinijodid-Ammoniak.* $Pt(NH_2)_2,PtJ_4,6NH_3$. — S. [mit 2 At. H weniger] $[J(NH_3)_3Pt(NH)_2Pt(NH_3)_3J]J_2$ bei den mehrkernigen Platiaken.

D. *Basische Platinijodide-Ammoniake.* a) $PtOJ_2,2NH_3,H_2O$. — S. $Pt_2(NH_3)_4O_2J_4$ bei den Platiaken unbekannter Natur.

b) $Pt_2(OH)J_7,8NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4J_2]J_2,[Pt(NH_3)_4(OH)J]J_2$ bei Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

c) $Pt(OH)_2J_2,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)_2]J_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

E. *Nitroso-Jodhydrat-Verbindung von Platohydroxojodid-Ammoniak.* $Pt_2(OH)J_3,4NH_3,2NO.2HJ,6H_2O$. — S. $Pt_2(NH_3)_4(OH)J_3.2NO.2HJ,6H_2O$ bei den Platiaken unbekannter Natur.

F. *Nitrit und Nitrat enthaltende Jodverbindungen.* a) *Platonitritjodwasserstoff.* $Pt(NO_2)_2,2HJ$. *Bzw.* $H_2Pt(NO_2)_2J_2$. — Die Säure [vgl. die Salze des K, Na, Ba, Fe usw.] ist eine zweibasische Säure von der Konstitution $(H.O.NO:J)_2Pt$. [Näheres im Original, wo auch allgemeine Angaben über die Salze der Säure; vgl. dazu bei den einzelnen Verbb.] L. F. Nilson (*Nova Acta Upsal.* [3] **10**, (1879) No. 16; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **35**, (1878) No. 3, 51; *J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 172).

b) *Platininitritnitratjodid-Ammoniak.* $Pt(NO_2)(NO_3)_2J,4NH_3$. — Siehe $[Pt(NH_3)_4(NO_2)J](NO_3)_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

c) *Platinnitratjodide-Ammoniake.* α) *Platoplatininitratjodid-Ammoniak.* $Pt(NO_3)_2J,4NH_3$. — S. [mit 1 At. H weniger] $[J(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3J](NO_3)_4$ bei den mehrkernigen Platiaken.

β) *Platininitratjodid-Ammoniak.* $Pt(NO_3)_2J_2,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4J_2](NO_3)_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

d) *Ammoniumplatonitritjodid.* $(NH_4)_2Pt(NO_2)_2J_2,2H_2O$. — Man verdunstet eine aus $BaPt(NO_2)_2J_2,4H_2O$ und $(NH_4)_2SO_4$ bei gewöhnlicher Temp. bereitete Lsg. in der Leere über H_2SO_4 bis zu sehr starker Konz. und trocknet durch Abpressen. — Gelbe große glänzende Tafeln, die nicht ohne teilweise Zers. umkristallisierbar sind. Trocken luftbeständig. Zers. sich langsam bei 70°, schneller bei höherer Temp., völlig bei 100° in H_2O, N, J und Pt. — Gef. 32.02% Pt (ber. 32.14). Nilson (*a. a. O.*, 181).

e) *Platoamid-Platininitratjodid-Ammoniak.* $Pt(NH_2)_2,Pt(NO_3)_2J_2,6NH_3$. — S. [mit 2 At. H weniger] $[J(NH_3)_3Pt(NH)_2Pt(NH_3)_3J](NO_3)_2$ bei den mehrkernigen Platiaken.

V. Platin, Jod und Schwefel. A. *Platinsulfatjodide-Ammoniake.* a) *Platoplatinisulfatjodid-Ammoniak.* $Pt(SO_4)J,4NH_3$. — S. [mit 1 At. H weniger] $[J(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3J](SO_4)_2$ bei den mehrkernigen Platiaken.

b) *Platinisulfatjodide-Ammoniake.* α) *Von basischem Salz.* $Pt(OH)(SO_4)J,4NH_3,H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)J]SO_4,H_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Von normalem Salz.* $Pt(SO_4)J_2,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4J_2]SO_4$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

B. *Platoamid-Platinsulfatjodide-Ammoniake.* a) *Platoamid-Platinisulfatjodid-Ammoniak.* $Pt(NH_2)_2,Pt(SO_4)J_2,6NH_3$. — S. [mit 2 At. H weniger] $[J(NH_3)_3Pt(NH)_2Pt(NH_3)_3J]SO_4$ bei den mehrkernigen Platiaken.

b) *Platoamid-Platosulfat-Platinisulfatjodid-Ammoniak.* $Pt(NH_2)_2,PtSO_4,Pt(SO_4)J_2,10NH_3$. — S. [mit 2 At. H weniger] $[J(NH_3)_3Pt(NH)_2Pt(NH_3)_3J]SO_4,[Pt(NH_3)_4]SO_4$ bei den mehrkernigen Platiaken.

VI. Platin, Jod und Chlor. *Platinichloridjodide.* a) *Allein.* α) $PtCl_2J_2$(?). — Es sind auch andere Formeln möglich, da Cl und J [s. unten die Analyse] zusammen als Ag-Verb. gewogen wurden, ihr gegenseitiges Verhältnis aber nicht bestimmt wurde, und da außerdem nicht dargetan zu sein scheint, daß die Verb. wasserfrei ist. S. M. Jörgensen (*ds. Handb.*, *6. Aufl.*, III, 1088). — Man löst Pt zugleich mit 4 At. J in Königswasser, verdampft vorsichtig im Wasserbade, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, und läßt neben H_2SO_4 erkalten. — Große ziegelrote sehr zerfließliche Säulen. Schmilzt schon unter 100° zur leicht beweglichen roten, bei längerem Erwärmen nach JCl riechenden Fl. KCl und NH_4Cl fällen K_2PtCl_6 und $(NH_4)_2PtCl_6$, während KJ und NH_4J in Lsg. bleiben. Wss. KJ färbt die Lsg. tiefrot. JCl zers. sie nach $PtCl_2J_2 + 2JCl = PtCl_4 + 4J$. K. Kämmerer (*Ann.* **148**, 329; *J. B.* **1868**, 272).

			KÄMMERER.
Pt	197	37.74	37.74
Cl_2J_2	325	62.26	61.64
$PtCl_2J_2$	522	100.00	99.38

β) $PtClJ_3$. — Man verdampft H_2PtCl_6 mit einem Ueberschuß von HJ zur Trockne, erhitzt den Rückstand auf 149°, wobei HCl, dann überschüssiges HJ nebst etwas JCl entweichen, MATHER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) 27, (1834) 258), und wäscht mit W. Ein zu großer Ueberschuß von HJ würde H_2PtJ_4 bilden. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1869, 79; *J. B.* 1870, 388). — Schwarzes Pulver, MATHER, dem PtJ_4 durchaus ähnlich. TOPSÖE. Entwickelt zwischen 205° und 315° Dämpfe von JCl und J und hinterläßt Platinschwamm. L. mit roter Farbe in KOH, daraus durch H_2SO_4 unverändert fällbar. Unl. in W., wl. in Alkohol. MATHER. Verhält sich gegen NH_3, SO_2 und Alkalisulfite wie PtJ_4. TOPSÖE.

			MATHER. (Mittel.)	TOPSÖE. (Mittel.)
Pt	198	32.22	31.76	31.38
Cl	35.5	5.78	7.03	6.80
3 J	381	62.00	59.61	60.62
$PtClJ_3$	614.5	100.00	98.40	98.80

b) *Mit Ammoniak.* $PtCl_3J,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4ClJ]Cl_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

VII. Platin, Jod und Brom. *Platininitratbromidjodid-Ammoniak.* $Pt(NO_3)Br_2J,3NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_3Br_2(NO_3)]J$ bei den Triamminplatinisalzen (Platiaken).

Platin und Phosphor.

I. Platinphosphide. A. *Allgemeines.* — Bei der Einw. von P-Dampf auf fein verteiltes Pt bildet sich bei 500° PtP_2, bei 600° Pt_3P_5 und bei noch höheren Tempp. das Subphosphid Pt_2P. Ferner gibt aber Pt mit P Legierungen in sämtlichen möglichen Verhältnissen. A. GRANGER (*Compt. rend.* 123, (1896) 1284; *Ann. Chim. Phys.* [7] 14, (1898) 86 [hiernach die folgenden Seitenangaben]; *Arch. phys. nat.* [4] 6, (1898) 391). Beim Zusammenschmelzen von Pt bzw. von $(NH_4)_2PtCl_6$ mit P in der Leere bildet sich weit unter Glühhitze unter Feuererscheinung ein bleigraues, unvollkommen geschm. und zum Teil in Würfeln kristallisierendes Phosphid mit 82.5% Pt u. 17.5 P, bzw. 70 Pt u. 30 P, E. DAVY, beim Zusammenschmelzen von Pt mit Phosphorglas und Kohle weiße sehr spröde Würfel, die leicht schmelzen und 78.21% Pt und 21.88 P enthalten. PELLETIER. — Bei der Elektrolyse von H_3PO_4 an Platinkathoden entsteht Platinphosphid. DAVY (*Phil. Trans.* 1807, 36; *Gilb.* 28, (1808) 169). Auf der B. von Platinphosphid beruht die Zerstörung von Platintiegeln beim Glühen von $Mg_2P_2O_7$ in ihnen, infolge der Reduktion des $Mg_2P_2O_7$ zu Phosphor. W. C. HERAEUS (*Z. angew. Chem.* 1902, 917). [S. a. die Angaben auf S. 228.]

B. *Einzelne Verbindungen.* a) Pt_2P. — 1. Man erhitzt Pt in P-Dampf auf 700°. GRANGER (*a. a. O.*, 88). — 2. Bildet sich beim langen Erhitzen von Pt_3P_5 in der Muffel. F. W. CLARKE u. O. T. JOSLIN (*Am. Chem. J.* 5, (1883) 231; *Chem. N.* 48, (1883) 286). — Nach (1) grau, metallisch glänzend, hart, zerbrechlich, GRANGER; nach (2) hämmerbar. CLARKE u. JOSLIN. Wl., GRANGER, ll., CLARKE u. JOSLIN, in Königswasser. Schm. Na_2CO_3 greift leicht an. GRANGER.

b) PtP. — Neben PtP_2 beim Erhitzen von Pt_3P_5 mit Königswasser. [S. dagegen die Angaben von GRANGER bei c).] — Unl. in Königswasser. CLARKE u. JOSLIN.

a)		Granger. (1)	Clarke u. Joslin. (2)
Pt	92.74	91.93	
P	7.26		7.36
Pt_2P	100.00		

b)		Clarke u. Joslin.
Pt	86.28	86.16
P	13.72	14.03
PtP	100.00	100.19

c) Pt_3P_5. — 1. Man läßt P-Dampf bei 600° auf Platinschwamm wirken. Granger (*a. a. O.*, 87). — 2. Man erhitzt 15.4200 g Pt (mit 97.22 % Pt, 2.49 Ir, 0.46 Cu, Spuren Pd) im hessischen Tiegel auf Weißglut, gibt 20 g P hinzu, wobei die M. sofort schm., und läßt, wenn der überschüssige P verbrannt ist, erkalten. Ausbeute 19.4663 g. Clarke u. Joslin (*a. a. O.*, 285). — Nach (1) metallisch, vom Aussehen und chemischen Verhalten des PtP_2. Granger. Nach (2) silberweiß, brüchig. Verliert beim langen Erhitzen in der Muffel 14.08 und 13.78 % an Gew. (ber. 14.66) unter B. von Pt_2P. Wird beim langen Kochen mit Königswasser in unl. PtP und l. PtP_2 zers. (gef. 28.79 und 71.21 %, ber. 30.54 und 69.46). Clarke u. Joslin. Wird dabei völlig gelöst. Granger.

		Granger. (1)	Clarke u. Joslin.	(2)
Pt	79.05	78.84	79.21*)	79.39
P	20.95	21.02	20.79*)	20.87
Pt_3P_5	100.00	99.86	100.00	100.26

*) Diese Werte erhalten durch Umrechnung der Gew.-Zunahme auf die Verb.

d) PtP_2. — 1. Man erhitzt fein verteiltes Pt in P-Dampf bis zu beginnender Rotglut. Feuererscheinung. Schrötter (*Ber. Wien. Akad.* **1849**, 303; *J. B.* 1849, 246). — 2. Man erhitzt Platinschwamm in P-Dampf auf 500°. Granger (*a. a. O.*, 86). — 3. Neben PtP beim langen Erhitzen von Pt_3P_5 in Königswasser. Clarke u. Joslin (*a. a. O.*, 286). — Nach (1) grau, metallglänzend. D. 8.77. Schrötter. Nach (2) kleine harte schmelzbare zerbrechliche Körner, ohne deutliche Spuren von Kristallisation. Zers. sich beim Erhitzen in Pt_3P_5 und P, sodaß es in völlig reinem Zustand nicht erhalten werden konnte. Säuren wirken nicht ein. Granger. Unl. in HCl; in Königswasser ll., Schrötter, l., Clarke u. Joslin, wl. Geschm. Alkalien zersetzen. Granger.

		Schrötter. nach (1)	Granger. (2)	Clarke u. Joslin. (3)
Pt	76.15	75.37	77.51	76.62
P	23.85	24.63	22.15	23.68
PtP_2	100.00	100.00	99.66	100.30

II. Platin, Phosphor und Wasserstoff. A. *Verbindung von fraglicher Zusammensetzung.* — PH_3 erzeugt in $PtCl_4$-Lsg. einen zitronengelben Nd., der in der Fl. schnell dunkelgelb, gelbbraun und schließlich schwarzbraun wird. Er ist nach dem Abfiltrieren und Auswaschen ll. in verd. HNO_3 zu einer Pt und H_3PO_4 enthaltenden Lsg.; Cl ist meist nur in Spuren vorhanden. Verd. HCl und H_2SO_4 sind fast ohne Einw. Beim Kochen mit konz. Säuren entwickelt sich PH_3 in nicht selbstentzündlichem Zustand. Wird beim Trocknen über H_2SO_4 schwarz und ist dann nur unvollständig l. in HNO_3 unter Hinterlassung von metallischem Pt als graues Pulver. Der getrocknete Nd. zers. sich beim Glühen unter Entweichen von H_2O, P und PH_3. Die Lsg., aus der der Nd. gefällt wurde, enthält stets bedeutende Mengen H_3PO_4. In zwei Proben des getrockneten Nd. wurden gef. 65.50 u. 62.75 % Pt, 21.09 u. 18.55 P, 1.53 u. Spuren Cl. Eine Regelmäßigkeit im Verhältnis Pt : P ist in diesen und zwei andern Analysen nicht vorhanden (Pt : P = 1 : 2.04, 1.88, 2.24, 2.26). [Erwägungen über die Zus. des gebildeten Körpers im Original.] P. Kulisch (*Dissert.*, *Berlin* 1885; *Ann.* **231**, (1885) 355).

B. PtP_2H_2. — [Diese Formel ist wohl nach der angeführten Gleichung für die Rk. gemeint, und nicht, wie zweimal im Original gedruckt, PtP_2H.] — Man läßt einen starken Ueberschuß von gasförmigem PH_3 auf wss. neutrale $PtCl_4$-Lsg. wirken. $PtCl_4 + PH_3 = 2PtCl_2 + 2HCl + P_2H_4$; $PtCl_2 + P_2H_4 = PtP_2H_2 + 2HCl$. — Ockergelb. Entflammt an der Luft zwischen 100° und 110°; ebenfalls durch rauchende HNO_3. Unl. in W. und HCl. A. GAVAZZI (*Accad. Bologna, 14. Juni* 1882; *Gazz. chim. ital.* 13, (1883) 324). [Analysen fehlen.]

III. Platin, Phosphor und Sauerstoff. A. *Platohypophosphit.* $Pt(H_2PO_2)_2$. — [Auf diese Formel führen die von ENGEL, der keine Formel angibt, ber. Zahlen.] — Man läßt PH_3 auf eine alkoh. (90%ig. A.) mit einigen Tropfen HCl versetzte 0° w. Lsg. von $PtCl_4$ wirken, wäscht mit A. und mit sd. W. und trocknet in der Kälte, dann bei 130°. In wss. Lsg. erhält man ein mit Cl verunreinigtes Prod. mit 63.5, 63.4 u. 62.4% Pt, 21.6, 21.2 u. 20.8 P, 2.3, 0.9 u. 0.2 Cl, 12.6, 14.5 u. 16.6 (aus der Differenz) H und O. — Gelb. Bei 100° unverändert. Zers. sich bei höheren Tempp. unter Entw. von selbstentzündlichem PH_3. Unl. in W., A., HCl, H_2SO_4, Essigsäure; l. unter Oxydation in HNO_3 und in Chlorwasser. Sd. konz. KOH-Lsg. zers. unter Entw. von H und Hinterlassung von Pt. Die Aufschwemmung in W. reduziert sofort schon in der Kälte Salze des Ag, Au, Hg, Pd, ja selbst $CuSO_4$. Die Reduktion ist nach 4 bis 5 Minuten vollständig. Die Verb. reduziert sich dabei zum Teil auch selbst. R. ENGEL (*Compt. rend.* 91, (1880) 1068; *Bull. soc. chim.* [2] 35, (1881) 100).

		ENGEL.	
Pt	60.4	61	60.9
P	18.9	19	19.2
OH	20.7		
$PtP_2(OH)_4$	100.0		

B. *Platiniphosphat.* — [Formelangabe fehlt.] — In Lsg. erhalten, wenn man PtO_2, xH_2O in w. wss. H_3PO_4 löst. In der Kälte ist die Löslichkeit gering. Es löst sich um so mehr, je konzentrierter die Lsg. ist. — Je nach der Konz. weingelbe bis kirschrote Lösung. WM. H. WAHL (*J. Franklin Inst.* [3] 100, (1890) 70; *Chem. N.* 62, (1890) 33, 40).

C. *Platinipyrophosphat.* PtP_2O_7. — Man leitet die Dämpfe von käuflichem P_2O_5 über Platinschwamm, löst die fest gehaltene Metaphosphorsäure durch W., behandelt mit Königswasser, wobei die Verb. zurückbleibt, wäscht und trocknet. — Blaß grünlichgelbes, anscheinend amorphes Pulver. D. 4.856. Beständig bei Rotglut. Wird dabei zwar etwas dunkler, nimmt aber beim Erkalten wieder die ursprüngliche Farbe an. Die Flamme reduziert leicht unter Entw. weißer Dämpfe. Cl und Br sind anscheinend ohne Einw. Lsgg. von H_2S oder Alkalisulfiden zers. allmählich. Schm. $KNaCO_3$ zers. leicht. Unl. in W. Wss. Säuren oder Alkalien greifen nicht an. Unl. in $Na_4P_2O_7$-Lsg. R. E. BARNETT (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 89; *J. Chem. Soc.* 67, (1895) 513; *Chem. N.* 71, (1895) 256).

	Berechnet.	BARNETT. Gefunden.	
Pt	52.82	52.80	52.89
P	16.82	17.11	17.09

D. *Platoultraphosphat.* $PtO,3P_2O_5$ (?). — Durch Einw. der Dämpfe von P_2O_5 auf Pt. [Näheres im Original.] — Braunes Pulver oder irisierende Haut. Färbt sich durch Einw. von W., in dem es ll. ist, tief indigoblau. Beim Erhitzen verschwindet die blaue Farbe wieder, und es hinterbleibt ein gelbes Pulver. Bei sehr starkem Erhitzen wird P_2O_5 abgegeben. — Zur Analyse genügende Mengen wurden nicht erhalten. Auf die Formel wird aus der Aehnlichkeit mit $Ag_2O,3P_2O_5$ geschlossen. A. V. KROLL (*Z. anorg. Chem.* 76, (1912) 400).

IV. Platin, Phosphor und Stickstoff. A. *Platinphosphate-Ammoniake.* a) *Platophosphat-Ammoniak.* $PtHPO_4,4NH_3,{}^4/_5H_2O$. — S. $4[Pt(NH_3)_4]HPO_4,5H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) *Basisches Platoplatiniphosphat-Ammoniak.* $Pt(OH)(HPO_4),4NH_3$. — S. [mit 1 At. H weniger] $[(OH)(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3(OH)](HPO_4)_2$ bei den mehrkernigen Platiaken.

B. *Ammoniumplatinphosphate.* a) *Ammoniumplatiniphosphat.* — [Formelangabe fehlt.] — Wird als gelbliche bis bräunliche Lsg. erhalten, wenn man zur Lsg. von PtO_2,xH_2O in H_3PO_4 wss. NH_3 bis zur alkal. Rk. gibt und zur Lsg. des entstandenen grauen Nd. überschüssige H_3PO_4 fügt. WAHL.

b) *Ammoniumplatophosphate-Ammoniake.* α) $(NH_4)_3PO_4,4(NH_4)H_2PO_4,(NH_4)PtPO_4,4NH_3,H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_4]NH_4PO_4,(NH_4)_3PO_4,4(NH_4)H_2PO_4,H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

β) $2(NH_4)H_2PO_4,2PtHPO_4,2H_3PO_4,8NH_3,9H_2O$. — S. $2[Pt(NH_3)_4]HPO_4,2H_3PO_4,2(NH_4)H_2PO_4,9H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

C. *Platophosphate mit Hydroxylamin.* a) $Pt_3(PO_4)_2,12NH_2OH,3H_2O$. — S. $[Pt(NH_2OH)_4]_3(PO_4)_2,3H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) $Pt(HPO_4),2NH_3,2NH_2OH,H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_2(NH_2OH)_2]HPO_4,H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken.)

D. *Platotriamidopyrophosphat.* $Pt_2(NH)_3OP_2O_3$. — *Bzw.* $P_2[NH_2.N_2Pt_2]HO_4$. — Man behandelt Triamidopyrophosphorsäure, $P_2O_3(OH)(NH_2)_3$, mit konz. wss. $PtCl_4$-Lsg. und wäscht mit A. und mit W. Wäscht man mit W. vor dem Waschen mit A., so erfolgt völlige Zers. — Gef. 54.1 % Pt (ber. 53.7). J. H. GLADSTONE (*J. Chem. Soc.* 19, (1866) 12).

E. *Platininitratphosphate-Ammoniake.* a) *Platininitratphosphat-Ammoniak.* $Pt(NO_3)(PO_4),4NH_3,H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_4(PO_4)]NO_3,H_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

b) *Basisches Platininitratpyrophosphat-Ammoniak.* $Pt_2(OH)_2(NO_3)_2(P_2O_7),8NH_3,H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)(NO_3)]_2P_2O_7,H_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

V. Platin, Phosphor und Chlor. A. *Platinchloride-Phosphorchloride.* a) *Platochlorid-Phosphortrichlorid.* $PtCl_2,xPCl_3$. α) *Mit* $^1/_2$ *Mol.* PCl_3. — S. $[Pt(PCl_3)Cl_2],PtCl_2$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

β) *Mit 1 Mol.* PCl_3. — S. $[Pt(PCl_3)Cl_2]_2$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

γ) *Mit 2 Mol.* PCl_3. — S. $[Pt(PCl_3)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

b) *Platinichlorid-Phosphortrichlorid.* $PtCl_4,PCl_3$. — S. $[Pt(PCl_3)Cl_4]$ bei den Monamminplatinisalzen (Platiaken).

c) *Platinichlorid-Phosphorpentachlorid.* $PtCl_4,2PCl_5$. — S. $[Pt(PCl_5)_2Cl_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

B. *Verbindungen mit phosphoriger Säure.* a) *Von Platochlorid.* $PtCl_2,xH_3PO_3$. α) *Mit 1 Mol.* H_3PO_3. — S. $[Pt(P(OH)_3)Cl_2]$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

β) *Mit 2 Mol.* H_3PO_3. — S. $[Pt(P(OH)_3)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

b) *Von Platochloridmetaphosphit.* $PtCl(PO_2),H_3PO_3$. — S. $[Pt(P(OH)_3)Cl(PO_2)]$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

c) *Von Platochloridphosphit.* $PtCl(H_2PO_3),H_3PO_3$. — S. $[Pt(P(OH)_3)Cl(H_2PO_3)]$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

C. *Platinichloridphosphat-Ammoniak.* $PtCl(PO_4),4NH_3,2H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_4(PO_4)]Cl,2H_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

VI. Platin, Phosphor und Brom. A. *Platobromid-Phosphortribromid.* $PtBr_2$, $xPBr_3$. α) *Mit 1 Mol. PBr_3.* — S. $[Pt(PBr_3)Br_2]_2$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

β) *Mit 2 Mol. PBr_3.* — S. $[Pt(PBr_3)_2Br_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

B. *Platinibromidphosphate-Ammoniake.* a) $PtBr(PO_4),4NH_3,2H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_4(PO_4)]Br,2H_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

b) $PtBr_2(H_2PO_4)_2,4NH_3,2H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_4Br_2](H_2PO_4)_2,2H_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

VII. Platin, Phosphor und Jod. *Platoplatinijodidphosphat-Ammoniak.* $PtJ(HPO_4),4NH_3$. — S. [mit 1 At. H weniger] $[J(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3J](HPO_4)_2$ bei den mehrkernigen Platiaken.

Platin und Bor.

Platinboride. — Bor nimmt bei seiner B. aus fein gepulverter Borsäure und K in Platingefäßen eine beträchtliche Menge Pt auf. H. Moissan (*Compt. rend.* **114**, (1892) 320; *Ann. Chim. Phys.* [7] 6, (1895) 296). — Die beiden Modifikationen des B lassen sich mit Pt vor dem Lötrohr zu silberweißem Platinborid zusammenschmelzen. Auch durch Schmelzen eines Gemenges von Platinschwamm und amorphem B unter Borax erhält man kleine Kugeln von Platinborid, die sich bei nochmaligem Zusatz von B und Borax im Kohlentiegel bei stärkerem Kohlenfeuer zu einer gut geflossenen M. zusammenschmelzen lassen. Wöhler u. Deville (*Compt. rend.* **43**, (1856) 1086). — Hat nach dieser Darst. die Farbe des Pt und die D. 17.32. In einer Vertiefung fand sich eine deutlich treppenförmige Würfelkristallisation. Zerspringt durch einen einen einzigen Schlag und zeigt dann blättrig-kristallinischen Bruch. Leicht zu feinem Pulver zerreiblich. Sehr langsam l. in Königswasser. Aus der Lsg. scheidet sich reichlich Borsäure ab. — Gef. 91.8 Pt (ber. für Pt_2B_2 94.74 [für Pt_4B_6 91.84, S. M. Jörgensen (*ds. Handb., 6. Aufl.*, III, 1073]). C. A. Martius (*Ann.* **109**, (1859) 79; *J. prakt. Chem.* **77**, (1859) 125). — Das von J. G. Rose (*Chem. N.* **98**, (1908) 104) angezeigte V. von Pt im Borax führt E. G. Bryant (*Chem. N.* **98**, 210; *C.-B.* **1908** II 1829) auf Verunreinigungen zurück.

Platin und Kohlenstoff.

Uebersicht:

I. Platincarbide. A. *Von nicht angegebener Formel.* — Pt verbindet sich mit Kohlenstoff, A. Rémont (*Bull. soc. chim.* [2] **35**, (1881) 486), Berzelius, nicht, A. Colson (*Compt. rend.* **93**, (1881) 1074; **94**, (1882) 26; *C.-B.* **1882**, 137), J. B. Boussingault (*Compt. rend.* **82**, (1876) 591; *Ann. Chim. Phys.* [5] **8**, (1876) 175); läßt sich in Berührung mit C im Essen-

feuer schmelzen. CHENEVIX u. DESCOTILS (*Ann. Chim.* 67, (1808) 89). [Näheres s. S. 176, 177 und S. 227 unten.] Stückchen von Platinblech schm. in einem mit Kohle gefüllten tönernen Schmelztiegel im Anthracitfeuer ohne Anwendung des Gebläses. Dabei nehmen die Stücke an Gew. zu von 3.520 auf 3.554, 6.592 auf 6.670, 3.520 auf 3.560, 6.592 auf 6.668. Beim Lösen in Königswasser hinterbleibt unl. Graphit. Im geschm. Zustande ist die Affinität zu C größer als im kalten. A. B. GRIFFITHS (*Chem. N.* **51**, (1885) 97). In Pt kann bis 1.2 % C hineingebracht werden, wodurch es spröde und brüchig wird. RUCKTÄSCHEL (*Dissert.*, 1892). Mischt man 6 bzw. 9 g Platinschwamm mit 0.2 bzw. 0.7 g Ruß, preßt das Gemenge zu einem Zylinder und schm. im elektrischen Ofen 5 bzw. 10 Minuten, so erhält man entweder ein ziemlich großes, äußerlich wie Pt aussehendes, äußerst sprödes Metallkorn, dessen Bruch dunkler als der des reinen Pt ist, das sich beim Zerschlagen in dünne Lamellen spaltet und 0.66 % C enthält, oder nur äußerst kleine Metallkugeln und nach mechanischer Entfernung des überschüssigen C und weiterem 10 Minuten langem Schmelzen nur schwierig Metallkugeln, die groß genug zur Analyse sind, blättrigen Bruch zeigen und 1.2 % C enthalten. W. HEMPEL (*Z. angew. Chem.* **1904**, 322). In dem Carbid ist der C in graphitischer Modifikation vorhanden. RUCKTÄSCHEL; HEMPEL; GRIFFITHS.

B. PtC_2. — Bildet sich, wenn man CN auf stark erhitztes Pt leitet, indem der N sich verflüchtigt. [Weitere Angaben fehlen.] P. SCHÜTZENBERGER (*Bull. soc. chim.* [2] **35**, (1881) 355). Erhitzt man $[Pt(C_6H_{10}O)Cl_2]_2$ [s. bei den Monamminplatosalzen (Platiaken)] in einer Retorte allmählich bis zum Glühen und läßt bei abgehaltener Luft erkalten, so erhält man einen schwarzen Rückstand, der unter der Lupe kein freies Pt zeigt und beim Erhitzen an der Luft nur langsam unter Hinterlassung des Pt verbrennt. Erwärmtes Königswasser löst daraus das meiste Pt und hinterläßt 12.29 % C, der noch etwas Pt enthält. ZEISE (*J. prakt. Chem.* **20**, (1841) 209).

			ZEISE.
Pt	198	89.19	88.88
2C	24	10.81	11.12
PtC_2	222	100.00	100.00

II. Platin, Kohlenstoff und Sauerstoff. A. *Platinkohlenoxyd.* $Pt(CO)_x$. — Pt(CO) konnte nicht isoliert werden. [Näheres s. bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).] F. MYLIUS u. F. FOERSTER (*Ber.* 24, (1891) 2441). Eine ähnliche Verb. wie $Ni(CO)_4$ (durch Leiten von CO über Ni bei 100°) konnte beim Pt nicht erhalten werden. MOND, LANGER u. QUINCKE (*Chem. N.* 62, 97; *C.-B.* **1890 II**, 544). — Die Aufnahmefähigkeit von Platinmohr für CO beträgt 0.353, 0.331, 0.316 % oder 60.4, 56.7, 54.2 Vol., nach anderen Verss. 0.345, 0.322 % oder 59.05, 55.03 Vol. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um die B. einer Verb. des Pt mit dem CO, die wenigstens oberflächlich erfolgt. Es gelingt nicht, das gesamte Pt in Verb. mit CO überzuführen oder das Prod. in analysenreinem Zustand zu gewinnen. Wegen der Unmöglichkeit, das CO durch H oder andere Gase zu verdrängen, ist aber eine nur mechanische Absorption unwahrscheinlich. Auch ist die völlige Hemmung der Wrkg. des mit CO behandelten Pt auf die Rk. zwischen Aethylen und H nur durch B. einer Verb. erklärbar. Die Verb. kann nicht durch Lösungsmittel (W., A., Ae., Chloroform, Aceton, HCl, H_2SO_4 und NaOH) von dem unangegriffenen Metall entfernt werden. Beim Ueberleiten von Cl über das mit CO behandelte Pt bilden sich Additionsprodukte zwischen $PtCl_2$ und CO. [Näheres S. 346.] Z. B. erhält man bei 230° ein in gelben Nadeln anschießendes Sublimat, das die Rkk. der Schützenberger'schen Verbb. zeigt. Bei 250° wird das gesamte aufgenommene CO plötzlich frei gemacht. E. HARBECK u. G. LUNGE (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1897) 60, 63).

B. *Platooxyd-Kohlenoxyd.* PtO,CO. — S. $[Pt(CO)O]_2$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

C. *Platinacetate.* a) *Platoacetat.* — Man löst noch feuchtes PtO,xH_2O in Essigsäure. — Die grünliche Lsg. trocknet zu einer dunkelgrünbraunen M. ein, die sich unter Zurücklassen von etwas PtO wieder in W. löst. BERZELIUS (*Lehrb.*).

b) *Platiniacetat* (?). — Aus $Na_2O,3PtO_2,6H_2O$ nimmt Essigsäure Na_2O mit nur wenig PtO_2 auf, ohne sich zu färben. Aus dem wss. Gemisch von $PtCl_4$ und $NaC_2H_3O_2$ reduziert A. schnell das gesamte Pt zu Mohr, sodaß also Platiniacetat gebildet gewesen zu sein scheint, da $PtCl_4$ durch A. nicht so vollständig und schnell reduziert wird. DÖBEREINER (*Pogg.* 28, (1833), 181; *Ann.* **8**, (1833) 189).

D. *Platinoxalate.* a) *Platooxalate.* a[1]) *Ohne Formelangabe.* — 1. Man löst PtO,xH_2O in der Kälte oder besser in der Wärme in Oxalsäure und läßt die h. gesättigte Lsg. verdunsten. Wm. H. Wahl (*J. Franklin Inst.* [3] **100**, (1890) 69). — 2. W. wss. Oxalsäure löst $Na_2O,3PtO_2,6H_2O$ unter Entw. von CO zu einer dunklen Fl., die beim Erkalten zunächst grün, dann dunkelblau wird und schließlich die Verb. absetzt. Die blaßblaue Mutterlauge wird beim Verd. mit W. gelb und beim Abdampfen wieder dunkelblau. Döbereiner (*a. a. O.*, 182). — Nach (1) rötlichbraune glänzende Schuppen, Wahl, nach (2) dunkel kupferrote kleine Nadeln. Döbereiner. Ein von Schneider [nähere Angaben fehlen] dargestelltes Prod. zeigt an den dünnsten Stellen deutlich dunkelblaue Körperfarbe, kupferrote Oberflächenfarbe. [Ausführliche optische Angaben im Original.] W. Haidinger (*Ber. Wien. Akad.* [II] 8, (1852) 118). S. ferner Haidinger (*Naturwiss. Abhandl.* I, 153); Berzelius (*Lehrb. Chem.*, *5. Aufl.*, III, 988). Verpufft beim Erhitzen ohne Feuererscheinung unter B. von W. und CO_2. Döbereiner.

a[2]) $H_2Pt(C_2O_4)_2,2H_2O$. *Platooxalylsäure. Saures Platooxalat.* α) *Die Säure.* — Hat die Formel $(HO.CO.CO.O)_2Pt$, H. G. Söderbaum (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **42**, (1885) No. 10, 27); $H_2Pt(OCO)_4$ und ist *Wasserstoffplatinoxalsäureanhydrid.* [S. die Theorie bei den Diamminplato-Verbb., $[Pt(NH_3)_2X_2]$, Allgemeines.] P. Klason (*Ber* **28**, (1895) 1483).

α[1]) *Helle Modifikation.* — Konnte in festem Zustand nicht erhalten werden, besteht aber in gelöstem. Söderbaum (*a. a. O.*, 28).

α[2]) *Dunkle Modifikation.* — Man versetzt $Ag_2Pt(C_2O_4)_2,2H_2O$ mit der ber. Menge HCl, verdunstet die stark indigoblaue Lsg. in der Leere und trocknet bis zum unveränderten Gew. über H_2SO_4 oder bei 100°. — Kupferfarbige stark metallglänzende M. von deutlich kristallinischer Struktur. Aeußerst ll. in W. zu einer blauen Lsg., die durch Erwärmen oder Verd. hellgelb, beim Verdunsten oder Konzentrieren wieder blau wird. Mit KOH erhält man aus der konz. blauen Lsg. die dunkle, aus der verd. gelben Lsg. die helle Modifikation von $K_2Pt(C_2O_4)_2,2H_2O$ [s. dieses]. Söderbaum (*a. a. O.*, 31).

	Berechnet	Söderbaum. Gefunden	
H	1.46		1.63
Pt	47.68	47.67	
C	11.73		11.42

β) *Die Salze.* β[1]) *Charakter* und *Konstitution.* — Auf dem verschiedenen Gehalt von H_2O kann die Verschiedenheit der beiden Modifikationen, der hellen und dunklen Isomeren, nicht beruhen, da gewisse Salze in beiden Modifikationen den gleichen H_2O-Gehalt haben, und da auch wasserfreie Salze in beiden Modifikationen bestehen können. Söderbaum (*a. a. O.*, 28). Die Modifikationen der Platooxalate der allgemeinen Formel $R_2Pt(C_2O_4)_2,xH_2O$ unterscheiden sich dadurch, daß die helle gelbe Modifikation reines Platooxalat der Formel $R_2Pt(C_2O_4)_2,xH_2O$ ist, die dunkle kupferfarbene jedoch eine Additions-Verb. von Plato- und Platini-Salz darstellt, mit der allgemeinen Formel $[R_2Pt(C_2O_4)_2]_x[R_2PtO(C_2O_4)_2]$. (Daß Pt derartige Additions-Prodd. bildet, zeigen, außer $[K_2Pt(C_2O_4)_2]x[K_2PtCl_2(C_2O_4)_2]$, die Verbb. $[K_2Pt(CN)_4]x[K_2PtCl_2(CN)_4]$ und $x[Pt(NH_3)Cl_3]K,[Pt(NH_3)Cl_5]K$. Es läßt sich nämlich die dunkle Modifikation durch Reduktion mit Alkali in die helle, und diese wiederum durch Oxydation mit Cl in die dunkle überführen. Diese Additions-Prodd. der Plato- und Platinioxalate sind die beständigsten bisher bekannten Additions-Verbb. von $Pt^{\cdot\cdot}$- und $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Salzen. Sie zeigen nämlich auch in Lsg. dunkelbraune Farbe, wenigstens in h. ganz konz. (in weniger konz. werden sie in die Bestandteile zers.), während die andern oben erwähnten Salze in ihren k. konz. Lsgg. wegen deren Farbe völlig gespalten sind. A. Werner (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 53, 51). Dabei handelt es sich hier nicht um eine einfache Anlagerung beider Bestandteile, vielmehr ist diese bei der Darst.

der Platoplatini-Verb. aus dem Chlorierungs-Prod. $4R_2Pt(C_2O_4)_2,R_2PtCl_2(C_2O_4)_2,xH_2O$ begleitet von einer Abspaltung von RCl. Demnach kommt der dunklen Modifikation des Na-Salzes die folgende Konstitutionsformel zu:

$$\left[\left[Pt\begin{matrix} CO_2.CO_2.Na \\ CO_2.CO_2.Na \end{matrix}\right]_2, \begin{matrix} Pt\begin{matrix} CO_2.CO_2.Na \\ CO_2.CO_2 \end{matrix} \\ Pt\begin{matrix} CO_2.CO_2 \\ CO_2.CO_2.Na \end{matrix} \end{matrix} > Pt\begin{matrix} CO_2.CO_2.Na \\ CO_2.CO_2.Na \end{matrix} \right], 20H_2O$$

E. Grebe (*Über eine eigentümliche Klasse von Verbb. der Platoso- und Platinioxalsäure, Dissert., Zürich* (*München*) 1898, 12); Werner mit Grebe (*Z. anorg. Chem.* 21, (1899) 378). Die B. der kupferroten statt der gelben Platooxalate (K-Salz) hängt nicht von der Einführung einer kleinen Menge einer Peroxyd-Verb. ab, sondern von dem Zustand der Acidität oder Neutralität des Mittels, aus dem die Kristalle anschießen: Das kupferrote Kaliumplatooxalat entsteht nur aus sauren Lsgg.; alle kupferroten Platooxalate enthalten einen schwachen oder starken Ueberschuß an Säure. [Einzelheiten und Verss. im Original.] M. Blondel (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 136). Früher hatte A. Werner (*Z. anorg. Chem.* 3, (1893) 317) die Verschiedenheit beider Modifikationen durch trans- und cis-Isomerie mit den Formeln $\begin{matrix} H_2O \\ RC_2O_4 \end{matrix} > Pt < \begin{matrix} C_2O_4R \\ H_2O \end{matrix}$ und $\begin{matrix} H_2O \\ H_2O \end{matrix} > Pt < \begin{matrix} C_2O_4R \\ C_2O_4R \end{matrix}$ zu erklären versucht, welche Auffassung Söderbaum (*Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 47) widerlegte, indem er zeigte, daß die Isomerie auch zwischen den wasserfreien Verbb. bestehen bleibt. Er glaubte, wegen der Aehnlichkeit mit dem von ihm dargestellten sauren Kaliumplatooxalat (dem nach seiner empirischen Formel ein hohes Mol.-Gew. zukommt) die dunklen Modifikationen als Polymere der hellen auffassen zu können.

β^2) *Darstellung.* — Die meisten wl. Salze der Säure (mit Ba, Sr, Ca, Cd, Pb, Hg, Ag, Ce, Di, La, Y, Th) erhält man aus der wss. Lsg. des Na-Salzes durch Fällung mit einem ll. neutralen Metallsalz, gewöhnlich dem Nitrat, doch bisweilen auch mit dem Chlorid, und zwar die dunklen (kupferfarbigen, braunen, grünen oder blauen) Modifikationen aus dem dunklen, die hellen (gelben oder orangefarbigen) aus dem gelben Na-Salz. Die leichter l. Salze (die des NH_4, K, Na, Mg, Mn, Fe, Zn, Ni, Co, Cu) werden aus der Lsg. der freien Säure dargestellt, teils durch Neutralisation mit dem betreffenden Hydroxyd oder Karbonat, teils durch Fällung mit einem l. Metallsalz. Dabei entstehen vorzugsweise die dunklen Modifikationen, von denen jedoch etliche durch Umkristallisieren teilweise in die hellen übergeführt werden können. Gewisse Metalle (so die der Zn-Gruppe) bilden hauptsächlich die dunkle, andere (so Ag) die helle, wieder andere gleich leicht die helle und dunkle Modifikation. Die drei- und vierwertigen Metalle geben zwei verschiedene Modifikationen von verschiedener Zus. Söderbaum (*a. a. O.*, 28).

β^3) *Eigenschaften.* — Die dunkle Modifikation enthält oft weniger H_2O, hat eine geringere D. und ist schwerer in W. l. als die helle. Die Salze geben das H_2O ganz oder zum Teil bei 100° ab. Können ohne Zers. bei 110° bis 115° getrocknet werden (nur das NH_4-Salz wird schon bei 100° zers.), beginnen aber bei etwas höheren Tempp. sich zu zers. Verpuffen beim schnellen Erhitzen. Im allgemeinen zwl. in k. W. und k. verd. Säuren, in w. W. teils ll., teils wl. Meist l. in w. verd. HNO_3 und HCl mit gelber bis brauner Farbe. Söderbaum (*a. a. O.*, 28, 29). NH_3 reagiert nach: $nNH_3 + R_2Pt(C_2O_4)_2 = R_2C_2O_4 + Pt(NH_3)_nC_2O_4$, wo n = 2, (3) oder 4 sein kann: Aus hellem oder dunklem $CaPt(C_2O_4)_2$ erhält man beim Kochen mit Ammoniak $[Pt(NH_3)_4]C_2O_4$, in der Kälte ein Gemenge von $[Pt(NH_3)_4]C_2O_4$, $[Pt(NH_3)_4]Pt(C_2O_4)_2,H_2O$ und cis-$[Pt(NH_3)_2(C_2O_4)]$. Eine 50 %ige Lsg. von

KNO_2 fällt eine w. konz. Lsg. des hellen Na- oder K-Salzes unverändert aus (in einem Fall 95% des angewandten Alkaliplatooxalats), während sie aus den dunklen Isomeren $K_2Pt(NO_2)_4,2H_2O$ niederschlägt. [Näheres bei den einzelnen Verbb.] H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **45**, (1888) 123).

b) *Platoplatinioxalate.* — S. oben die Erklärung von WERNER für die Konstitution der dunklen Modifikation der Platooxalate.

c) *Platinioxalate.* α) *Ohne Angabe der Formel.* — Der durch NaOH in $PtCl_4$ erzeugte Nd. löst sich in Oxalsäure mit gelber Farbe und liefert beim Verdunsten gelbe Kristalle. BERGMAN (*Opuscula* I, 251; III, 364).

β) $H_2PtO(C_2O_4)_2,5H_2O$. *Platinioxalsäure.* — Man reibt ein bekanntes Gew. von Silberplatinioxalat mit W. im kleinen Glasmörser zu einem festen Brei an, fügt allmählich unter Zerreiben genau das zur Zers. notwendige Vol. titrierter HCl zu, läßt unter zeitweiligem Schütteln bis zum nächsten Tage stehen, trennt die Fl. vom AgCl, läßt vor Licht geschützt in der Leere über H_2SO_4 möglichst schnell verdunsten, trennt (sehr mühsam) von dem braunen zwischen den Ausscheidungen befindlichen Sirup, wäscht und saugt an der Pumpe unter Auftropfen von sehr wenig Eiswasser ab, preßt stark ab und trocknet auf Filtrierpapier. — Hell ambrafarbige große Tafeln. Beim Aufbewahren in verschlossenem Gefäß, selbst im Dunkeln, schnell reduziert unter Annahme einer metallischen dunkelgrauen Farbe. Verliert in der trocknen Leere 3 Mol. H_2O. Sll. in Wasser. M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 134).

		BLONDEL.	
Pt	40.58	40.26	41.57
C_2O_4	36.82	36.17	36.56
H_2O	22.60		
$H_2PtO(C_2O_4)_2,5H_2O$	100.00		

III. Platin, Kohlenstoff und Stickstoff. — *Uebersicht*: A. Platincyanide, S. 337. — B. Platincyanidcyanwasserstoffe, S. 338. — C. Platincyanide mit Ammoniak und mit Ammonium, S. 340. — D. Hydrazincyanhydrat-Platocyanid, S. 341. — E. Hydroxylamincyanhydrat-Platocyanid, S. 342. — F. Platocyanid-Kohlenoxyd, S. 342. — G. Salze von Kohlenstoffsauerstoffsäuren des Platins mit Ammoniak und mit Ammoniumsalzen, S. 342. — H. Platooxalat-Hydroxylamin, S. 343. — J. Verbindungen mit Nitrit und mit Nitrat, S. 344.

A. *Platincyanide.* a) $Pt(CN)_2$. *Platocyanid.* α) *Wasserfrei.* — Das Bestehen ist fraglich. Nach Darst. (2) und (3) erhält man Prodd., deren Analysen eher auf $Pt(CN)_3$ [S. 338] stimmen. B. QUADRAT (*Ann.* **63**, (1847) 186). — 1. Man erhitzt $(NH_4)_2Pt(CN)_4$ auf 200°. A. SCHAFARIK (*Ber. Wien. Akad.* [II] **17**, (1855) 57; *J. prakt. Chem.* **66**, (1855) 385). — 2. Man löst über konz. H_2SO_4 gut getrocknetes $K_2Pt(CN)_4$ in konz. H_2SO_4 und fügt zur Lsg. wenig W. Die starke Erhitzung scheidet die Verb. ab. Zu viel W. fällt wegen zu geringer Erhitzung nichts. Um das dem Nd. noch anhängende KCN zu entfernen, glüht man mit NH_4Cl, wobei NH_4CN sublimiert, und befreit den Rückstand durch W. vom KCl. W. KNOP u. G. H. E. SCHNEDERMANN (*J. prakt. Chem.* **37**, (1846) 461). — 3. Man erhitzt trocknes $Hg_2Pt(CN)_4$ (erhalten durch Fällung von $K_2Pt(CN)_4$ mit $HgNO_3$), nachdem es durch Auskochen mit W. vom $HgNO_3$ befreit ist und damit seine blaue Farbe verloren hat, in einer kleinen Retorte bis zum Glühen. DÖBEREINER (*Pogg.* **37**, (1836) 546; *Ann.* **17**,

(1836) 250). Diese Angaben werden bestätigt von RAMMELSBERG (*Pogg.* 42, (1837) 111). Bei Abschluß von Luft kann man bis zum schwachen Glühen erhitzen. KNOP u. SCHNEDERMANN. Durch Auswaschen lassen sich die beigemengten kleinen Mengen von K_2SO_4 und den Zers.-Prodd. des KCN nicht entfernen. QUADRAT. — 4. Man erhitzt über H_2SO_4 getrocknetes $K_2Pt(CN)_4$ mit $HgCl_2$ in einer Retorte, bis keine Rk. mehr bemerkbar ist, befreit den Rückstand durch h. W. vom KCl und dann, nach dem Trocknen, durch Sublimation vom HgCl. KNOP u. SCHNEDERMANN. — Nach (1) olivengelbe Pseudomorphosen nach $(NH_4)_2Pt(CN)_4$. SCHAFARIK. Nach (2) in frischem Zustande schwefelgelb [gelb, gelatinös, QUADRAT]; nach dem Trocknen dunkelrostbraun, von muschligem Bruch, in Splittern mit rotbrauner Farbe durchscheinend; beim Zerreiben wieder schwefelgelb. DÖBEREINER. Nach (3) grüngelb. DÖBEREINER; RAMMELSBERG. Nach (4) gelbgrün. KNOP u. SCHNEDERMANN. Schwindet beim Trocknen sehr stark und wird dabei bräunlich. QUADRAT. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Hinterlassung von Platin. DÖBEREINER. NH_3 schwärzt unter Zers. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 183). Unl. in W., Säuren und Alkalien. DÖBEREINER. L. in wenig W. mit gelber Farbe. QUADRAT. Das nach (2) erhaltene frisch gefällte, nicht mit NH_4Cl geglühte, löst sich in NH_3 und $(NH_4)CN$, das nach (4) erhaltene nicht. KNOP u. SCHNEDERMANN.

		SCHAFARIK.	MARTIUS.	KNOP u. SCHNEDERMANN.	DÖBEREINER.
	nach	(1)	(1)	(2)	(3)
Pt	79.20	75.24 bis 77.18	78.69 bis 78.90	76	78 bis 79
CN	20.80				
$Pt(CN)_2$	100.00				

C. A. MARTIUS (*Ueber die Cyanverbb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen* 1860, 36).

β) Mit x Mol. H_2O (?). — Ein, wahrscheinlich ein Hydrat von $Pt(CN)_2$ darstellender, gelblich weißer amorpher Nd. wird oft als Beimengung bei der Darst. von $3[K_2Pt(CN)_4,3H_2O],HCl$ [s. dieses] erhalten. TH. WILM (*J. russ. phys. Ges.* 18, (1886) 181, 402; *Ber.* 19, (1886) 962).

b) $Pt(CN)_3$. *Platintricyanid.* — Auf diese Formel stimmen die Analysen der von KNOP u. SCHNEDERMANN und von DÖBEREINER erhaltenen Prodd., denen sie die Zus. $Pt(CN)_2$ [s. dieses, Darst. (2) und (3)] erteilten. — Gef. nach DÖBEREINER's Darst. 71.68, nach KNOP u. SCHNEDERMANN's 72.84 % Pt (ber. 71.54). QUADRAT.

c) $Pt(CN)_4$. *Platinicyanid.* (?) — Für sich nicht bekannt, jedoch in Verb. mit Halogeniden und Cyaniden. [Aeltere Angabe.]

B. *Platincyanidcyanwasserstoffe. Cyanoplatinsäuren.* — Geschichtliche Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten über die Formeln der Platindoppelcyanide: N. O. HOLST (*Lunds Årsskr.* [II] 10, (1873) No. 6, 1).

a) *Cyanoplatosäure.* $H_2Pt(CN)_4$. a[1]) *Allein.* α) *Wasserfrei.* — 1. Man zers. die Aufschwemmung von $CuPt(CN)_4$ in W. mit H_2S, erwärmt, läßt tagelang stehen, filtriert, verdampft das Filtrat schnell zur Trockne, zieht mit A.-Ae. aus und läßt verdunsten. B. QUADRAT (*Ann.* 63, (1847) 164 [I]). Durch Schwefel verunreinigt. QUADRAT (*Ann.* 65, (1848) 250). — 2. Man löst die aus der Lsg. von $PtCl_4$ in KCN erhaltenen Kristalle in W., fügt $CuSO_4$ hinzu, wäscht das Cu-Salz sorgfältig, kocht mit überschüssigem $Ba(OH)_2$, filtriert vom CuO ab, erhitzt zum Sieden, leitet CO_2 ein, filtriert vom $BaCO_3$ ab, läßt $BaPt(CN)_4$ auskristallisieren, löst in W., gibt zur sd. Lsg. so lange vorsichtig H_2SO_4 hinzu, wie noch $BaSO_4$ gebildet wird, verdampft das Filtrat zur Trockne, nimmt mit Ae. auf und verdampft zur Trockne. R. J. FRISWELL u. A. J. GREENAWAY (*J. Chem. Soc.* 32, (1877) 251; *Ber.* 10,

(1877) 1858). — 3. Man verteilt den aus $K_2Pt(CN)_4$ und $HgNO_3$ erhaltenen Nd. in W., leitet H_2S durch und läßt das Filtrat zur Kristallisation langsam verdunsten. DÖBEREINER (*Pogg.* **37**, (1836) 545; *Ann.* **17**, (1836) 250). Bestätigt von RAMMELSBERG (*Pogg.* **42**, (1837) 111). — Nach (1) beim langsamen Kristallisieren blauschwarze H_2O enthaltende Prismen, beim schnellen Kristallisieren grüngelbe feine Kristalle mit tombakfarbigem Schiller. Aus A. und Ae. erhält man die Verb. oft als bräunliche amorphe M. mit einem Stich ins Bläuliche. QUADRAT. Nach (2) orangerote Kristalle. FRISWELL u. GREENAWAY. Nach (3) sternförmig vereinigte, bald golden-, bald kupferglänzende Nadeln. Bei schnellem Verdunsten hinterbleibt ein grüngelbes Prod., das auf der Oberfläche ebenfalls die zwei Metallfarben zeigt. Beim freiwilligen Verdunsten der abs. alkoh. Lsg. in schönen chamäleonartig wechselnden Farben spielende Kristalle. DÖBEREINER. Bläulichschwarze Körperfarbe, schwach kupferrote Oberflächenfarbe. Kurze längliche rhombische Prismen. [Weitere optische Angaben im Original.] W. HAIDINGER (*Ber. Wien. Akad.* **8**, (1852) 117). S. a. REDTENBACHER u. HAIDINGER (*Haidingers Ber.* II, 190). Zieht an feuchter Luft schnell W. an, wird gelb und zerfließt. Wird bei 100° gelb, rotgelb, weiß. Bei 140° noch unzersetzt. QUADRAT. Zers. sich nicht am Licht oder beim Erhitzen auf 100°. Zerfällt oberhalb 100° in HCN und $Pt(CN)_2$. Zerfließt an feuchter Luft. Sll. in W. und Alkohol. DÖBEREINER. L. in W., A. und Aether. QUADRAT. Mol. Leitfähigkeit μ von Lsgg. der Verd. v (1 auf 1 g-Aeq.) nach P. WALDEN (*Z. physik. Chem.* **2**, (1887) 75):

v	32	64	128	256	512	1024
μ	705.8	724.5	741.9	753.6	761.8	760.0

Zeigt (auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen) in den Salzen gut ausgeprägt das Verhalten zweibasischer Säuren. Die Salze sind atomistische Verbb. WALDEN (*a. a. O.*, 77). Alkalien geben mit der Lsg. der Säure die Komplexsalze. DÖBEREINER. Dampft man die alkoh. Lsg. der Verb. mit wenig HNO_3 auf einer Glasfläche ab und erhitzt stark, so erhält man einen sehr schönen Platinspiegel. DÖBEREINER; QUADRAT. — Empfindliches Reagens auf NH_3: Absorbiert dieses unter B. eines NH_4-Salzes und färbt sich dabei gelb. — H_2SO_4 zers. in der Wärme in $Pt(CN)_2$ und HCN. QUADRAT. — Analyse von Platocyaniden: L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* **101**, (1912) 1083).

			QUADRAT.
2H	2	0.65	0.63
Pt	198	65.13	65.07
4CN	104	34.22	34.30
$H_2Pt(CN)_4$	304	100.00	100.00

β) Mit 5 Mol. H_2O. — Man fällt $BaPt(CN)_4$ mit verd. H_2SO_4, zieht mit A.-Ae. aus und läßt im Exsikkator verdunsten. — Zinnoberrote, blau schillernde Prismen. Wird an der Luft wasserfrei. P. WESELSKY (*Ber. Wien. Akad.* [II] **20**, (1856) 282; *J. prakt. Chem.* **69**, (1856) 276). [S. a. QUADRAT unter α).]

			WESELSKY.	
H	2	0.50		
Pt	198	50.26	50.04	50.04
4CN	104	26.40		
$5H_2O$	90	22.84	22.89	23.73
$H_2Pt(CN)_4,5H_2O$	394	100.00		

a[2]) *Mit Cyanwasserstoff.* $5H_2Pt(CN)_4,2HCN$. — Zahlreiche Verbb., die sich von dieser Säure ableiten, wurden dargestellt von QUADRAT (I; s. a. *Ber. Wien. Akad.* [II] **3**, (1849) 10; *Ann.* **70**, (1849) 300). — Diese Verbb. QUADRAT's konnten nicht erhalten werden von LAURENT (*J. B.* 1847/48, 484); GERHARDT (*Compt. chim.* 1850, 146; *J. B.* **1849**, 303); A. SCHAFARIK (*Ber. Wien. Akad.* [II] **17**, (1855) 57; *J. prakt. Chem.* **66**, (1855) 385); A. SCHRÖTTER (*Ber. Wien. Akad.* [II] 2, (1849) 316).

b) *Cyanoplatoplatinisäuren.* α) $HPt(CN)_4,xH_2O$. — Man gibt 20 Vol. H_2O_2 zu einer stark konz. Lsg. von $H_2Pt(CN)_4$ und verdampft sorgfältig auf dem Wasserbad. — Weißes etwas viskoses Prod., das beim weiteren Verdampfen blaßrot, braun und endlich dunkelolivengrün wird. Beim Verdunsten der Lsg. von H_2O_2 und $H_2Pt(CN)_4$ im Exsikkator über H_2SO_4 erhält man einen farblosen durchsichtigen Gummi, der allmählich blaßrot und dann braun wird und dabei gleichzeitig seine gummiartige Konsistenz verliert, aber nicht die auf dem Wasserbad erreichbare grüne Farbe annimmt. Das grüne Prod. hinterläßt bei 120° einen hellgelben Rückstand. Dieser ist unl. in W., l. in sd. KCN-Lsg. (zu einer Lsg. mit oxydierenden Eigenschaften). Enthält 73.3% Pt (ber. für $Pt(CN)_3$ 71.4, für $Pt(CN)_2$ 78.9%); etwa 2 Mol. H_2O (gef. 10%, ber. 10.7). Das braune und das olivengrüne Prod. lösen sich nach vorheriger Wiederaufnahme von H_2O (auf dessen allmählicher Abgabe beruht der Farbwechsel), indem sie vorher braun und weiß bzw. nur weiß werden. Die wss. Lsg. ist beständig. Sie setzt J aus KJ in Freiheit, fällt aus einer konz. (nicht aus verd.) $CuCl_2$-Lsg. einen dunkelgrünen körnigen Nd., aus $ZnSO_4$ keinen Nd., aus $AgNO_3$ hellbraunes $AgPt(CN)_4$ [s. dieses], aus $K_2Pt(CN)_4$ (in konz. Lsgg.) bronzefarbige Nadeln von $3K_2Pt(CN)_4,KPt(CN)_4,6H_2O$. SO_2 reduziert die Lsg. beim Kochen unter B. von $Pt(CN)_2$. Die oxydierenden Eigenschaften der Verb. sind nicht etwa durch H_2O_2 bedingt. — Aus den Werten 58% Pt und 28 CN folgt Pt : CN = 1 : 4, aus dem Gew. des mit $AgNO_3$ erhaltenen Ag-Salzes (0.6563 statt 0.644 g) H : Pt = 1 : 1. L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* **101**, (1912) 1093).

β) $H_2Pt(CN)_5$ [?]. — Verbb. dieser Säure mit NH_4, K, Li und Mg stellte dar [Näheres bei den einzelnen Verbb.] WESELSKY.

C. *Platincyanide mit Ammoniak und mit Ammonium.* a) *Platocyanid-Ammoniake.* $Pt(CN)_2,xNH_3$. α) *Mit 1 Mol. NH_3.* α[1]) *Wasserfrei.* — S. trans-$[Pt(NH_3)_2(CN)_2],Pt(CN)_2$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

α[2]) *Mit 3 Mol. H_2O.* — S. cis- $[Pt(NH_3)_2(CN)_2],Pt(CN)_2,3H_2O$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

β) *Mit 2 Mol. NH_3.* — S. trans- und cis- $[Pt(NH_3)_2(CN)_2]$ bei den Diamminplatosalzen und $[Pt(NH_3)_4]Pt(CN)_4$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) *Platinicyanid-Ammoniak.* $Pt(CN)_4,2NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_2(CN)_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

c) *Ammoniumplatocyanid.* α) $(NH_4)_2Pt(CN)_4,xH_2O$. — 1. Man dampft die Lsg. des nach Darst. (2) [s. 337] frisch gefällten $Pt(CN)_2$ in wss. NH_4CN zur Kristallisation. Da das benutzte $Pt(CN)_2$ etwas KCN enthält, ist den Kristallen auch etwas $K_2Pt(CN)_4$ beigemengt. KNOP u. SCHNEDERMANN (*J. prakt. Chem.* **37**, (1846) 461; *Ann.* **64**, (1847) 300). — 2. Man verdampft ein Gemenge der Lsgg. von $K_2Pt(CN)_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ zur Trockne und zieht den Rückstand mit A. aus. B. QUADRAT (*Ann.* **63**, (1847) 164). — 3. Man kocht $K_2Pt(CN)_4$-Lsg. mit NH_2HgCl, wobei sich allmählich $NH_2(HgOHg)Cl$ abscheidet, filtriert davon ab und läßt verdunsten. SCHWARZENBACH (*Pharm. Vierteljahrsschr.* **11**, 26; *J. B.* **1862**, 219). — 4. Man zers. (so besser als nach 2.) $BaPt(CN)_4$ mit einem Gemisch von NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$, SCHAFARIK (*Ber. Wien. Akad.* [II] **17**, (1855) 57), oder $(NH_4)_2SO_4$,

Martius (*Ueber die Cyanverbb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen* **1860**, 36), filtriert und läßt verdunsten. — 5. Man leitet über trocknes $[Pt(C_2H_5CN)_2(CN)_2],2H_2O$ [s. dieses bei den Diamminplatosalzen (Platiaken)] überschüssiges trocknes NH_3 und trocknet den weißen Rückstand über H_2SO_4. C. von Thann (*Ber. Wien. Akad.* [II] **31**, (1856) 13; *Ann.* **107**, (1858) 323).

Nach (1) farblose lange, stahlblau schillernde Nadeln. Knop u. Schnedermann. Nach (4) citronengelbe strahlig gruppierte Prismen mit prächtig blauem Flächenschiller, die 2 Mol. H_2O aufweisen. Beim vorsichtigen Verdunsten sehr konz., freies NH_3 enthaltender Lsgg. in abs. A. entstehen farblose durchsichtige blau schillernde Nadeln mit 1 Mol. H_2O, die sich an feuchter Luft unter Aufnahme von 1 Mol. H_2O in die gelbe Verb. umwandeln. Schafarik. Zeigt nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade in der Porzellanschale an den dieser anliegenden Stellen sehr sonderbare braunrote Farbennuancen. J. Schoras (*Ber.* **3**, (1870) 15). Das auf Papier aufgetragene fluoresziert an den noch feuchten Stellen rötlich, an den trocknen gelb. E. Hagenbach (*Pogg. Jubelbd.* **1874**, 311). Spektroskopische Unters. der Fluoreszenz: L. A. Levy (*J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 1460). Magnetische Susceptibilität (bezogen auf die Einheit der M.) -0.44×10^{-6}; mol. Magnetismus -147.44×10^{-6}. E. Feytis (*Compt. rend.* **152**, (1911) 710). Nach (1) dargestelltes verliert an der Luft sogleich H_2O unter pomeranzengelber Färbung, in der Kälte über H_2SO_4 das gesamte H_2O, bis auf 1 %, das bei 100° bis 120° entweicht. Knop u. Schnedermann. Nach (4) erhaltenes wird über $CaCl_2$ oder H_2SO_4 meist unter Verlust von 1 Mol. H_2O weiß. Bei 100° bis 150° wird das gesamte H_2O abgegeben, bei 300° erfolgt Zers. zu $Pt(CN)_2$. Schafarik. — Gef. (nach (5)) 58.18 % Pt (ber. 58.58). Von Thann.

β) $2(NH_4)CN,5(NH_4)_2Pt(CN)_4$. — [S. B, a²) auf S. 340.] — Man versetzt die K-Verb. mit $(NH_4)_2SO_4$, verdampft zur Trockne, nimmt mit A. auf, verdunstet die Lsg. und trocknet bei 100°. — Citronengelbe feine nadelförmige Kristalle von starkem diamantähnlichem Glanz mit lavendelblauem, violettem, selbst rosenrotem Stich. — Gef. 11.68 % NH_4, 56.21 Pt, 32.11 CN (ber. 12.2, 55.6, 32.2). B. Quadrat (*Ann.* **63**, (1847) 171).

d) *Ammoniumplatoplatinicyanid.* $(NH_4)_2Pt(CN)_5$ [?]. *α*) *Wasserfrei.* — Goldgelbe metallglänzende dünne Nadeln. Bei 150° unter teilweiser Zers. stahlgrün, bei 180° citronengelb. — Hinterläßt 54.4 bis 54.6 % Pt (ber. 54.4). P. Weselsky (*Ber. Wien. Akad.* [II] **20**, (1856) 282; *J. prakt. Chem.* **69**, (1856) 276).

β) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Man behandelt $(NH_4)_2Pt(CN)_4$ mit Cl, auf dieselbe Weise, wie man $K_2Pt(CN)_4$ in $K_2Pt(CN)_6$ überführt, und läßt die Lsg. verdunsten. — Kupferglänzende Nadeln mit einem Stich ins Grünbraune. Knop u. Schnedermann.

D. *Hydrazincyanhydrat-Platocyanid.* $NH_2.NH_2.2HCN,Pt(CN)_2$, 2, 3, *und* $4H_2O$. — Durch doppelte Umsetzung aeq. Mengen von Hydrazinsulfat und $BaPt(CN)_4$ und freiwilliges Verdunsten der Lsg. Man trocknet an der Luft. Bei überschüssigem $BaPt(CN_4)$ erhält man neben der Verb. rote luftbeständige Kristalle, die Ba enthalten und bei 60° oder im Vakuumexikkator opak werden und eine glänzend käfergrüne Farbe annehmen. — Gelbe, in feuchtem Zustand rote Kristalle, die im reflektierten Licht blaue und purpurne Farben zeigen. Unter gewöhnlichen atmosphärischen Bedingungen unbeständig. Das lufttrockne wird teilweise oder völlig hellgelb und undurchsichtig, je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Durch Ueberleiten von trocknem N kann diese Umwandlung stets vollständig gemacht werden. Das gelbe Prod. hat [s. Ana-

lysen unten] 3 Mol. H_2O. Beim schwachen Erwärmen (schon mit der bloßen Hand, bei etwa 28°) werden die roten Kristalle weiß, beim Abkühlen wieder rot infolge Abgabe und Wiederaufnahme von H_2O. [Einzelheiten im Original.] Beim Leiten von trocknem N über das rote Salz wird die Farbe nacheinander weiß, hellgelb, dunkelgelb, braun und olivgrün. Das rote Prod. enthält wahrscheinlich 4 Mol. H_2O. Lichtempfindlich. Ein mit der methylalkoh. Lsg. getränktes Papier gibt unter einem Negativ ein gelbes und graues Positiv, das noch nicht fixiert werden konnte. Sämtliche Modifikationen sind ll. in Methylalkohol, aus dem sie durch Ae. quantitativ wieder ausgefällt werden. Die Farbe des Nd. wechselt je nach der Menge des vorhandenen W. und ist rot, purpurn, orangefarbig, gelb oder weiß. Beim ein- oder zweimaligen Wiederholen der Fällung kann man stets ein rein weißes kristallinisches Salz erhalten, das aber noch unbeständiger ist als das durch gelindes Erwärmen der roten Kristalle entstehende Prod. L. A. Levy u. H. A. Sisson (*J. Chem. Soc.* 89, (1906) 125; *Proc. Chem. Soc.* 21, (1905) 305).

	Berechnet	Levy u. Sisson. Gefunden			
H	3.12			3.07	
C	12.40			12.39	
N	21.77	21.56			
Pt	50.34		50.42		
H_2O	13.9				13.6

E. *Hydroxylamincyanhydrat-Platocyanid.* a) *Allein.* $2NH_2OH.HCN,Pt(CN)_2, 2H_2O$. — Aus Hydroxylaminsulfat und $BaPt(CN)_4$. R. Scholz (*Ber. Wien. Akad.* [II] 82, (1880) 1233); Levy u. Sisson (*a. a. O.*, 127). — Krist. erst aus der sirupdick gewordenen Lsg. in dunkelorangefarbigen, blau fluoreszierenden prismatischen Kristallen. Scholz. Rote Kristalle, an der Luft bei gewöhnlicher Temp. beständig. Levy u. Sisson. An der Luft leicht zerfließlich. Scholz. Wird bei gelindem Erwärmen unter Gew.-Verlust glänzend gelb, beim Abkühlen wieder rot. Levy u. Sisson. Verliert unter Gelbfärbung das H_2O völlig bei 55°. Wird bei weiterem Erhitzen zers. unter Verlust von HCN und Hinterlassung von $Pt(CN)_2$. Scholz. L. in Methylalkohol. Aus der Lsg. durch Ae. nur zum Teil fällbar. Levy u. Sisson.

	Berechnet	Levy u. Sisson. Gefunden			Scholz.	
N	20.8	20.3				
Pt	48.39		48.42		48.28	48.40
H_2O	8.93			9.09	9.08	

b) *Mit Ammoniumcyanid.* $2(NH_4)CN,2NH_2OH.HCN,2Pt(CN)_2,7H_2O$. — Aus dem Gemenge aeq. Lsgg. von a) und $(NH_4)_2Pt(CN)_4$. — Gelbe prismatische, in der Richtung der Hauptachse prächtig zeisiggrün reflektierende Kristalle, die beim längeren Liegen am Lichte (selbst im verschlossenen Gefäße) braun mit kupferfarbigem Metallreflex werden, wahrscheinlich unter B. eines dem $(NH_4)_2Pt(CN)_5$ entsprechenden Prod. — Gef. 47.53 % Pt (ber. 47.40). Scholz (*a. a. O.*, 1239).

F. *Platocyanid-Kohlenoxyd.* $Pt(CN)_2,CO$. — S. $[Pt(CO)(CN)_2]_2$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

G. *Salze von Kohlenstoff-Sauerstoff-Säuren des Platins mit Ammoniak und mit Ammoniumsalzen.* G[1]. *Platinkarbonate-Ammoniake.* a) *Platokarbonate-Ammoniake.* α) *Von normalem Karbonat.* $PtCO_3,4NH_3,H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_4]CO_3,H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

β) Von sauren Karbonaten. *β*[1]) $Pt(HCO_3)_2,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ und $[Pt(NH_3)_4]CO_3,H_2CO_3$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

β[2]) $Pt_2(CO_3)(HCO_3)_2,8NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4]CO_3,[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) *Platoplatinikarbonat-Ammoniak.* $Pt_2(OH)_2(HCO_3)_4,7NH_3$. — S. bei den Platiaken unbekannter Natur.

c) *Platinikarbonat-Ammoniak.* $Pt(CO_3)_2,6NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_6](CO_3)_2$ bei den Hexamminplatinisalzen (Platiaken).

G[2]. *Platoacetat-Ammoniak.* $Pt(C_2H_3O_2)_2,4NH_3,H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_4](C_2H_3O_2)_2, H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

G[3]. *Platinoxalate mit Ammoniak und mit Ammoniumoxalat.* a) *Platooxalate-Ammoniake.* *α) Von normalem Oxalat.* PtC_2O_4,xNH_3. *α*[1]) *Mit 2 Mol. NH_3.* 1. *Wasserfrei.* — S. cis-$[Pt(NH_3)_2(C_2O_4)]$ bei den Diamminplatosalzen und $[Pt(NH_3)_4]Pt(C_2O_4)_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

2. *Mit ½ Mol. H_2O.* — S. $[Pt(NH_3)_4]Pt(C_2O_4)_2,H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

3. *Mit 2 Mol. H_2O.* — S. $[Pt(NH_3)_2(C_2O_4)],2H_2O$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

α[2]) *Mit 3 Mol. NH_3 und 1 und 1½ Mol. H_2O.* — S. $Pt(NH_3)_3(C_2O_4)$ bei den Triamminplatosalzen (Platiaken).

α[3]) *Mit 4 Mol. NH_3.* — S. $[Pt(NH_3)_4]C_2O_4$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

β) Von sauren Oxalaten. *β*[1]) $Pt(HC_2O_4)_2,xNH_3$. 1. *Mit 2 Mol. NH_3 und 2 Mol. H_2O.* — S. trans-$[Pt(NH_3)_2(HC_2O_4)_2],2H_2O$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

2. *Mit 4 Mol. NH_3.* — S. $[Pt(NH_3)_4](HC_2O_4)_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

β[2]) $Pt(HC_2O_4)_2,H_2C_2O_4,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4](HC_2O_4)_2,H_2C_2O_4$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) *Platinioxalat-Ammoniak.* $Pt(OH)_2(C_2O_4),2NH_3,H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_2(OH)_2(C_2O_4)],H_2O$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

c) *Ammoniumplatooxalat.* $(NH_4)_2Pt(C_2O_4)_2,2H_2O$. — Darst. s. bei $H_2Pt(C_2O_4)_2, 2H_2O$ [S. 336].

α) Dunkle Modifikation. — Kupferglänzende feine Nadeln. D. 2.58. Zers. bei 100°. G. Söderbaum (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) No. 10, 30).

β) Helle Modifikation. — Hellgelbe kleine Prismen. D. 2.61. Bei 100° zers. unter Schwarzfärbung. Söderbaum.

α)	Berechnet	Söderbaum. Gefunden
NH_4	8.13	7.50
Pt	44.02	44.10

β)	Berechnet	Söderbaum. Gefunden
NH_4	8.13	7.82
Pt	44.02	44.17

G[4]. *Platotartrate-Ammoniake.* a) *Von normalem Tartrat.* $Pt(C_4H_4O_6), 4NH_3,H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_4](C_4H_4O_6),H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) *Von saurem Tartrat.* $Pt(HC_4H_4O_6)_2,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4](HC_4H_4O_6)_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

H. *Platooxalat-Hydroxylamin.* a) *Allein.* $PtC_2O_4,4NH_2OH$. — S. $[Pt(NH_2OH)_4]C_2O_4$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) *Mit Ammoniak.* $PtC_2O_4,2NH_3,2NH_2OH$. — S. $[Pt(NH_3)_2(NH_2OH)_2]C_2O_4$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

J. *Verbindungen mit Nitrit und mit Nitrat.* a) *Platonitritoxalat.* α) *Allein. Sauer.* $H_2Pt(NO_2)_2(C_2O_4)$. *Platooxalosalpetrige Säure.* α) *Die Säure.* — Eine Lsg. erhält man durch Behandeln von 7.57 g (in 150 ccm h. W. gelöstem) Baryumplatonitritoxalat [s. dieses] mit der äq. Menge verd. H_2SO_4 (50 ccm einer 0.2514 Mol. Säure in 1 l enthaltenden Fl.) und Abfiltrieren vom Nd. (Gef. 2.96 g $BaSO_4$, ber. 2.93). — Klare hellgelbe Fl., frei von Ba und H_2SO_4. Gibt mit den Salzen des K und $BaCl_2$ Ndd. der entsprechenden Platonitritoxalate. Die konz. Lsg. ist sehr wenig beständig. Sie wird beim Verdunsten (k. oder h.) rot unter Zers., endlich sirupartig und dunkelblau, ohne jedoch einen Nd. zu liefern. Die Schwermetallsalze (z. B. das Cu-Salz) scheinen in Ggw. von W. noch weniger beständig zu sein. Sie können nicht einmal als beständige Lsgg. erhalten werden. [Näheres im Original.] M. Vèzes (*Bull. soc. chim.* [3] 29, (1903) 86).

β) *Ammoniumplatonitritoxalat.* — Die Lsg. der Verb. wird entsprechend derjenigen der Na-Verb. [s. diese] erhalten. Nach dem Abfiltrieren des Nd. (gef. 4.63 g $BaSO_4$, ber. 4.67) tritt beim h. und k. Verdunsten Zers. ein. Vèzes.

b) *Platininitratkarbonat-Ammoniak.* $Pt_2(NO_3)_2(CO_3)_3,8NH_3$. — Siehe $[Pt(NH_3)_4(NO_3)(CO_3)]_2CO_3$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

c) *Platininitratacetat-Ammoniak.* $Pt(OH)(NO_3)_2(C_2H_3O_2),4NH_3$. — Siehe $[Pt(NH_3)_4(OH)(C_2H_3O_2)](NO_3)_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

d) *Platininitratoxalat-Ammoniak.* $Pt(OH)(NO_3)(C_2O_4),4NH_3$. — Siehe $[Pt(NH_3)_4(OH)(NO_3)]C_2O_4$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

IV. Platin, Kohlenstoff und Schwefel. A. *Allein.* a) *Platinisulfokarbid.* Pt_2S_2C. — Hat die Formel des Methans mit Ersatz der 4 At. H durch 2 Mol. PtS''. — Man leitet mit Dämpfen von CS_2 beladenen N oder H durch eine auf etwa 400° bis 450° erhitzte Schicht Platinschwamm, die sich in einem Glasrohr zwischen zwei Asbeststopfen befindet, wobei der CS_2 völlig absorbiert wird und der Schwamm allmählich in ein ziemlich fein verteiltes schwarzes Pulver übergeführt wird. Nach Beendigung der Rk., wenn das Pt beim erneuten Durchleiten des Gases, nachdem es vorher zerstoßen ist, an Gew. nicht mehr zunimmt, zeigt sich eine Absorption von genau 1 Mol. CS_2 auf 2 At. Pt. — Schwarzes sehr dichtes Pulver; u. Mk. anscheinend völlig homogen, trennt sich in W. nicht in Schichten verschiedener D. Verbrennt in trockenem O unterhalb Rotglut unter Erglühen, B. von CO_2, SO_2, SO_3 und Hinterlassung eines Rückstandes von reinem Pt. Sd. HCl und HNO_3 greifen nicht an, Königswasser kaum. — Die direkte Best. des Pt, C und S [Zahlenangaben fehlen] bestätigte die Formel. P. Schützenberger (*Compt. rend.* 111, (1890) 391).

b) *Platinisulfokarbonat.* $Pt(CS_3)_2$. — *Bzw. Platinisulfid-Schwefelkohlenstoff.* — Die durch Digerieren von CaS mit W. und überschüssigem CS_2 bei 30° erhaltene dunkelrote Lsg. [$CaCS_3$?, s. *ds. Handb.*, II, 2, 345 unter c)] erzeugt mit Platinisalzen einen schwarzbraunen, im Ueberschuß des Ca-Salzes mit braungelber Farbe l. Nd., der nach dem Trocknen fast schwarz ist und bei der Dest. CS_2 und dann S liefert und PtS hinterläßt. Berzelius (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 1825, 232; 1826, 53; *Pogg.* 6, (1826) 453; 7, (1826) 150, 277; 8, (1826) 282, 419).

B. *Mit Sauerstoff. Platosulfid-Kohlenoxyd.* a) PtS,CO. — S. $[Pt(CO)S]_2$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

b) H_2PtS_2,CO. — S. $[Pt(CO)S],H_2S$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

C. *Mit Stickstoff.* a) *Platothiokarbonate-Ammoniake.* α) $PtCS_3,2NH_3,H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_2(CS_3)],H_2O$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

β) PtC_2S_5,NH_3. — S. $[Pt(NH_3)(C_2S_5)]_2$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

b) *Platinrhodanide.* α) $Pt(SCN)_2$. *Platorhodanid.*(?) — Diese Verb. scheint das Prod. zu sein, das man durch Einw. von konz. HNO_3 auf $K_2Pt(SCN)_4$ oder $K_2Pt(SCN)_6$, oder durch Abdampfen der wss. Lsg. von $H_2Pt(SCN)_4$ oder $H_2Pt(SCN)_6$, oder beim Einleiten von Cl in w. wss. $K_2Pt(SCN)_6$ als glänzend roten bis schmutzig braunen Körper erhält. G. B. Buckton (*Chem. Soc. Qu. J.* 7, (1855) 22; *Ann.* 92, (1854) 280; *J. prakt. Chem.* **64**, (1855) 75).

			Buckton.
Pt	198	63.05	62.27
S	64	20.38	18.77
C	24	7.64	8.53
N	28	8.93	9.92
$Pt(SCN)_2$	314	100.00	99.49

β) $Pt(SCN)_4$. *Platinirhodanid* [?]. — Gelbweiß. Unl. in W.; l. in wss. Säuren und wss. Lsgg. von Chloriden. Aus diesen Lsgg. durch W. in gelbweißen Flocken fällbar. Grotthus. (*Schw.* **20**, (1817) 225; **32**, (1821) 272).

γ) $Pt(SCN)_8,2H_2O$ [?]. — Die von V. Marcano (*Bull. soc. chim.* [2] **33**, (1880) 250) erhaltene Verb. war $K_2Pt(SCN)_6,2H_2O$. [S. dieses.] G. N. Wyrouboff (*Bull. soc. chim.* [2] **33**, (1880) 402).

c) *Platinrhodanide-Rhodanwasserstoff. Rhodanoplatinsäuren.* α) $H_2Pt(SCN)_4$ (?). *Rhodanoplatosäure.* — In wss. Lsg. durch vorsichtige Zers. von $BaPt(SCN)_4$ durch H_2SO_4. — Beim Abdampfen, selbst in der Leere, unter Abscheidung eines roten oder gelben Nd. zers. Buckton (*a. a. O.*, 71).

β) $H_2Pt(SCN)_6$ (?). *Rhodanoplatinisäure.* — Zers. man $PbPt(SCN)_6$ in w. gesättigter Lsg. mit H_2SO_4, so erhält man ein rotes Filtrat, das sehr sauer schmeckt, CO_2 austreibt und Zn unter Entw. von H löst. — Zers. sich beim Eindampfen auf dem Wasserbad unter Abscheidung eines braunen Körpers. Liefert bei vorsichtiger Destillation unter Auftreten von Geruch nach HCN eine Säure in beträchtlicher Menge, die mit Ag-Salzen einen Nd. von AgCN und AgSCN gibt. Beim schnellen Abdampfen unter der Luftpumpe erhält man eine verworrene halb kristallinische Masse. Buckton (*a. a. O.*, 69).

d) *Platinrhodanide mit Ammoniak und mit Ammonium.* d¹) $Pt(SCN)_2,xNH_3$. α) *Mit 1 Mol. NH_3.* — S. $[Pt(NH_3)(SCN)_2]_2$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

β) *Mit 2 Mol. NH_3.* — S. trans- und cis-$[Pt(NH_3)_2(SCN)_2]$ bei den Diamminplatosalzen und $[Pt(NH_3)_4]Pt(SCN)_4$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

γ) *Mit 4 Mol. NH_3 und 1 Mol. H_2O.* — S. $[Pt(NH_3)_4](SCN)_2,H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

d²) *Ammoniumplatinrhodanide, allein und mit anderen Verbindungen.* α) *Ammoniumplatinirhodanid.* $(NH_4)_2Pt(SCN)_6$. — 1. Man digeriert $(NH_4)_2PtCl_6$ mit einem Alkalirhodanid, bis es sich gel. hat, und läßt freiwillig verdunsten. W. Skey (*Chem. N.* **30**, (1874) 25). — 2. Man kocht 3.5 T. $K_2Pt(SCN)_6$ in mäßig konz. Lsg. mit 1 T. trocknem $(NH_4)_2SO_4$ einige Minuten lang, läßt abkühlen und krist. aus A. und dann aus h. W. um. Buckton. — Nach (1) scharlachrote kleine wasserfreie anscheinend von einem Oktaeder abgeleitete Kristalle, auch lange Prismen und flache hexagonale schuppenförmige Gebilde von bitterem Geschmack. Einmal wurden auch bräunlichrote geschmacklose in W. äußerst wl. Würfel erhalten. Skey. Nach (2) karmoisinrote hexagonale Tafeln. Buckton. Dunkelkarminrot. Hexagonal holoedrisch. $a:c = 1:0.9340$. {0001}, {11$\bar{2}$1}, {11$\bar{2}$2}, {11$\bar{2}$0}. Stark tafelförmig nach {0001}. [Winkelmessungen im Original.] Optisch einachsig, positiv. E. Billows (*Riv.*

miner. crist. **39**, (1909) 21; *Z. Kryst.* **50**, (1912) 510). Das ziegelrote Salz addiert im Eudiometer von LEY und WIEGENER 15 Mol. NH_3 (gef. 15.17, 14.97), wonach es dunkelbraun ist, behält davon in der Leere 6 Mol. (gef. 5.791, 5.842) und nimmt die abgegebenen 9 Mol. (gef. 9.189, 9.032) in NH_3-Atm. von neuem auf. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 179). Die wss. Lsg. zers. sich beim Kochen. BUCKTON.

			BUCKTON.
H	8	1.38	1.56
Pt	198	34.02	34.17
S	192	32.99	
C	72	12.37	12.14
N	112	19.24	
$(NH_4)_2Pt(SCN)_6$	582	100.00	

β) *Ammoniumplatinirhodanid-Ammoniake.* $(NH_4)_2Pt(SCN)_6$,6 *und* $15NH_3$. — S. unter α).

γ) *Ammoniumplatorhodanid-Kohlenoxyd.* $(NH_4)Pt(SCN)_3,CO$. — S. $[Pt(CO)(SCN)_3]NH_4$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

e) *Platinisulfatacetat-Ammoniak.* $Pt(OH)(SO_4)(C_2H_3O_2),4NH_3,1^1/_2H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)(C_2H_3O_2)]SO_4,1^1/_2H_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

f) *Platinisulfatoxalat-Ammoniak.* $Pt_2(OH)_2(SO_4)_2(C_2O_4),8NH_3,2H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)(SO_4)]_2C_2O_4,2H_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

V. Platin, Kohlenstoff und Selen. *Ammoniumplatiniselenocyanid.* $(NH_4)_2Pt(SeCN)_6$. — Dargestellt von A. MINOZZI bei E. BILLOWS (*Riv. miner. crist.* **36**, (1909) 49; *Z. Kryst.* **50**, (1912) 495). — Schwärzliche undurchsichtige fast mkr. Kristalle. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.6338 : 1 : 1.0444. {001}, {012}, {101}, {010}, {h k l}. Fast stets nach {001} tafelförmig; bisweilen ist auch {010} groß entwickelt. Der Form {h k l} kommt annähernd das Symbol {38. 95. 60} zu. [Winkelmessungen im Original.] BILLOWS.

VI. Platin, Kohlenstoff und Chlor. A. *Mit Sauerstoff.* a) *Platochlorid-Kohlenoxyde.* α) $PtCl_2,CO$. — S. $[Pt(CO)Cl_2]_2$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

β) $2PtCl_2,3CO$. — S. bei den Platiaken unbekannter Natur.

γ) $PtCl_2,2CO$. — S. $[Pt(CO)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

b) *Platochlorid-Phosgen.* $PtCl_2,2COCl_2$. — S. $[Pt(COCl_2)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

B. *Mit Stickstoff.* a) *Platinichloridcyanid-Cyanwasserstoff.* Bzw. *Chlorocyanoplatinisäure.* $H_2PtCl_2(CN)_4,xH_2O$. — Bzw. *Chlorplatinidcyanwasserstoff.* $H_2.(CN)_4.PtCl_2,xH_2O$. — Aus dem Ba-Salz und H_2SO_4. — Sehr zerfließlich. Deshalb nicht in deutlich ausgebildeten Kristallen erhalten. Gesteht über H_2SO_4 zu einer kristallinischen M., in der man die Form der einzelnen Kristalle nicht mit Bestimmtheit unterscheiden kann. Enthält nach dem Trocknen über H_2SO_4 bis zum konstanten Gew. noch etwa 4 Mol. H_2O, die demnach fester als die übrigen gebunden zu sein scheinen. N. O. HOLST (*Lunds Årsskr.* **10**, (1873) II, No. 6, 24).

	Berechnet	HOLST. Gefunden	
Pt	44.17	44.55	45.50
Cl	15.92	14.53	14.50

Ber. für die Verb. mit 4 Mol. H_2O.

b) *Ammoniumplatinichloridcyanid.* Bzw. *Ammoniumchlorocyanoplatinat.* $(NH_4)_2PtCl_2(CN)_4$. α) *Ohne Angabe des Wassergehaltes.* *Bzw.* $2NH_4Cl,Pt(CN)_4$. — Durch Lösen von $(NH_4)_2Pt(CN)_6$ in h. verd. Königswasser und Abdampfen zur Kristallisation. — Isomorph mit dem K-Salz. Entwickelt beim Erhitzen NH_3 und CN unter Hinterlassung von gelbem $Pt(CN)_2$. Wss. NH_3 führt stufenweise in $(NH_4)_2Pt(CN)_6$ und $(NH_4)_2Pt(CN)_4$ über. Knop u. Schnedermann.

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Bzw. *Chlorplatinidcyanammonium.* $(NH_4)_2.(CN)_4.PtCl_2,2H_2O$. — Aus dem Ba-Salz durch $(NH_4)_2SO_4$. — Gut ausgebildete Kristalle. Holst (*a. a. O.*, 30). Monoklin. a : b : c = 1.8807 : 1 : x. β = 110° 27′. Nach der b-Achse verlängerte Kristalle von c{001}, a{100}, m{110}. Wasserklare, fast farblose (etwas grünstichige) Tafeln oder Säulen, (001) : (100) = *69° 33′, (100) : (110) = 60° 25.5′, (001) : (110) = 80° 4′. H. Topsöe bei Holst und (*Ber. Wien. Akad.* [II] **73**, (1876) 87). Nach P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 540). Bei gewöhnlicher Temp. luftbeständig; gibt bei etwas höherer Temp., schon beim Berühren mit der Hand, H_2O ab und sieht dann verwittert aus. Holst.

	Berechnet	Holst. Gefunden	
Pt	44.37		43.53
Cl	15.99		15.30
H_2O	8.11	8.14	8.21

c) *Platochlorid-Ammoniak-Kohlenoxyde.* α) $PtCl_2,2NH_3,CO$. — Siehe $[Pt(NH_3)_2(CO)Cl]Cl$ bei den Triamminplatosalzen (Platiaken).

β) $PtCl_2,2NH_3,2CO$. — S. $[Pt(NH_3)_2(CO)_2]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken.)

d) *Platinchloridkarbonate-Ammoniake.* α) *Platochloridkarbonat-Ammoniak.* $3PtCl_2,PtCO_3,8NH_3$. — S. cis- $2[Pt(NH_3)_2Cl_2],[(Pt(NH_3)_2Cl)_2CO_3]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

β) *Platinichloridkarbonat-Ammoniak. Basisch.* $Pt(OH)Cl(CO_3),4NH_3,H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)Cl]CO_3,H_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

e) *Platinichloridacetate-Ammoniake.* α) $Pt(OH)Cl_2(C_2H_3O_2),4NH_3$. *Wasserfrei oder mit 1 Mol. H_2O.* — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)(C_2H_3O_2)]Cl_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β) $Pt_3(OH)_2Cl_8(C_2H_3O_2)_2,8NH_3,2H_2O$. — S. $2[Pt(NH_3)_4(OH)(C_2H_3O_2)]Cl_2,PtCl_4,2H_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

f) *Platinichloridoxalate-Ammoniake.* α) *Von normalem Salz.* $PtCl_2(C_2O_4),4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4Cl_2]C_2O_4$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Von basischem Salz.* $Pt(OH)Cl(C_2O_4),4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)Cl]C_2O_4$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

g) *Platininitratchloridkarbonat-Ammoniak.* $Pt_3(NO_3)_2Cl_4(CO_3)_3,12NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4Cl(CO_3)]_2CO_3,[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

C. *Mit Schwefel. Platochloridthiokarbonat-Ammoniak.* $PtCl_2,PtCS_3,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_2Cl_2],[Pt(NH_3)_2(CS_3)]$ bei den Platodiamminsalzen (Platiaken).

VII. Platin, Kohlenstoff und Brom. A. *Mit Sauerstoff. Platobromid-Kohlenoxyd.* $PtBr_2,CO$. — S. $[Pt(CO)Br_2]_2$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

B. *Mit Stickstoff.* a) *Platinibromidcyanid-Cyanwasserstoff.* Bzw. *Bromocyanoplatinisäure.* $H_2PtBr_2(CN)_4, xH_2O$. — Bzw. *Bromplatinidcyanwasserstoff.* $H_2.(CN)_4.PtBr_2,xH_2O$. — Aus der Ba-Verb. und H_2SO_4. — Ueber H_2SO_4 große vierkantige Tafeln. Sehr leicht zerfließlich an freier Luft. L. in sehr wenig W. oder A. Die Lsg. reagiert stark sauer. Holst (*a. a. O.*, 24).

I	Berechnet	Holst. Gefunden	II	Berechnet	Holst. Gefunden
Pt	33.45	33.80	Pt	36.82	37.08
Br	27.16	26.90	Br	29.91	29.39

Von den ber. Zahlen gilt I für ein Prod. mit 7, II für eins mit 4 Mol. H_2O. Beide Proben waren in gleicher Weise über H_2SO_4 bis zum konstanten Gew. getrocknet. Holst.

b) *Ammoniumplatinibromidcyanid.* Bzw. *Ammoniumbromocyanoplatinat.* $(NH_4)_2PtBr_2(CN)_4$. — *Oder* $(NH_4)_2.(CN)_4.PtBr_2$. — Aus dem Ba-Salz und $(NH_4)_2SO_4$. — Teils linsenförmige Kristalle, teils sehr gut ausgebildete Prismen, teils Tafeln. Holst (*a. a. O.*, 28). Nadeln. C. W. Blomstrand (*Ber.* **2**, (1869) 203; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, (1870) 144; *J. prakt. Chem.* [2] **3**, (1871) 210). Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.9657 : 1 : 0.7897; β = 105°26'. Tafeln von c{001}, mit m{110}, ω {11$\bar{1}$} am Rande; oft Zwillinge nach c. (110) : (1$\bar{1}$0) = 85°54'; ($\bar{1}$11) : (001) = 54°28'; (11$\bar{1}$) : (110) = *46°46'; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = *68°51'; ($\bar{1}$11) : (110) = *85°6'. H. Topsöe bei Holst und (*Ber. Wien. Akad.* [II] **73**, (1876) 88). Nach Groth (*a. a. O.*, 489). Sehr leicht löslich. Blomstrand.

	Berechnet	Holst. Gefunden
Pt	39.64	39.95
Br	32.19	31.63

c) *Platinibromidkarbonat-Ammoniak.* $Pt_2Br_2(CO_3)_3,8NH_3,4H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_4Br(CO_3)]_2CO_3,4H_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

d) *Platinbromidoxalate-Ammoniake.* α) *Platoplatinibromidoxalat-Ammoniak.* $PtBr(C_2O_4),4NH_3$. — S. [mit 1 At. H weniger] $[Br(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3Br](C_2O_4)_2$ bei den mehrkernigen Platiaken.

β) *Platinibromidoxalat-Ammoniak.* $Pt(OH)Br(C_2O_4),4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)Br]C_2O_4$ bei den Platinitetramminsalzen (Platiaken).

e) *Platininitratbromidkarbonat-Ammoniak.* $Pt_4(NO_3)_4Br_6(CO_3)_3,16NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4Br(CO_3)]_2CO_3,2[Pt(NH_3)_4Br_2](NO_3)_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

VIII. Platin, Kohlenstoff und Jod. A. *Platojodid-Kohlenoxyd.* PtJ_2,CO. — S. $[Pt(CO)J_2]_2$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

B. *Platoplatinijodidoxalat-Ammoniak.* $PtJ(C_2O_4),4NH_3$. — S. [mit 1 At. H weniger] $[J(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3J](C_2O_4)_2$ bei den mehrkernigen Platiaken.

IX. Platin, Kohlenstoff und Phosphor. Pt_2PC. *Bzw.* $PCPt_2$.[?] — Anscheinend diese Verb. bildet sich als metallisch aussehender Körper bei Zers. von $[Pt(P(C_2H_5O)_3)Cl_2]$ [s. dieses bei den Monamminplatosalzen (Platiaken)] durch Erwärmen. Schützenberger mit Fontaine (*Bull. soc. chim.* [2] **17**, (1872) 386).

X. Verbindungen von Oxyden und Salzen des Platins mit organischen Stoffen. — [Außer den Doppelverbindungen mit PtX_4 (X-Halogen) werden fast sämtliche hierher gehörigen Stoffe im Kapitel „Platiake" behandelt. Doch durften die Hinweise [alle bei ihnen im folgenden angeführten Verbb. finden sich im Kapitel „Platiake"] an dieser Stelle nicht fehlen, um die Einheitlichkeit des vorliegenden Bandes mit den übrigen Abteilungen des Handbuchs nicht zu zerstören und die leichte Auffindbarkeit einer jeden gesuchten Verb. zu ermöglichen. Dabei ist aber die Zahl der in Betracht kommenden Prodd. eine viel zu große, als daß sie lückenlos angeführt werden könnten, denn es kann nicht die Aufgabe eines Handbuchs der anorganischen Chemie sein, die fast ausschließlich zur Charakterisierung

der organischen Verbb. dargestellten Doppelsalze mit Pt-Verbb. (besonders $PtCl_4$) sämtlich zu registrieren. Hier folgt (auch bei den Verweisen) nur eine Auswahl, die sich auf die wichtigsten Verbb. beschränkt: Alkylamine (Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-Verbb. und Kombinationen dieser Gruppen), Allylamine, Anilin und Homologe, Naphthylamin, Alkylendiamine (Aethylen- und Propylen-Verbb.), Hydrazine, Pyridin und Homologe, Piperidin, Chinolin, Harnstoff, Alkylsulfine (wie bei Alkylaminen), Alkylensulfine, Thioharnstoff, Xanthogenamid, Alkylselenine, Selenoharnstoff, Alkylphosphine, Alkylarsine, Alkylstibine. Wo eine nähere Bezeichnung fehlt, sind bei den Alkylgruppen (wie Propyl, Butyl) stets die normalen Isomeren gemeint. W. L.]

X^a. Von Platinhydroxyden. A. *Von Platohydroxyd.* a) *Mit Pyridin.* $Pt(OH)_2,2C_5H_5N$. — S. trans- und cis-$[Pt(C_5H_5N)_2(OH)_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

b) *Mit Alkylsulfinen.* α) *Mit Methylsulfin.* $Pt(OH)_2,2(CH_3)_2S$. — S. $[Pt((CH_3)_2S)_2(OH)_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

β) *Mit Aethylsulfin.* $Pt(OH)_2,2(C_2H_5)_2S$. — Wie α).

γ) *Mit Propylsulfin.* $Pt(OH)_2,2(C_3H_7)_2S$. — Wie α).

δ) *Mit Iso-Butylsulfin.* $Pt(OH)_2,2(C_4H_9)_2S$. — Wie α).

c) *Mit Thioharnstoff und Pyridin.* $Pt(OH)_2,2C_5H_5N,2CS(NH_2)_2$. — S. $[Pt(C_5H_5N)_2(CS(NH_2)_2)_2](OH)_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

d) *Mit Alkylphosphiten.* α) *Mit Anilin und Triäthylphosphit.* $Pt(OH)_2,C_6H_5NH_2,P(OC_2H_5)_3$. — S. $[Pt(C_6H_5NH_2)(P(OC_2H_5)_3)(OH)_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

β) *Mit Toluidin und Triäthylphosphit.* $Pt(OH)_2,C_7H_9N,P(OC_2H_5)_3$. — S. $[Pt(C_7H_9N)(P(OC_2H_5)_3)(OH)_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

B. *Von Platinpentahydroxyd. Mit Pyridin.* $2Pt(OH)_5,C_5H_5N$. — S. $(OH)_5Pt(C_5H_5N)Pt(OH)_5$ bei den Platiaken unbekannter Natur.

X^b. Von Platinnitrit und -nitraten. A. *Von Platonitrit.* a) *Mit Dimethylamin.* $Pt(NO_2)_2,2(CH_3)_2NH$. — S. $[Pt((CH_3)_2NH)_2(NO_2)_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

b) *Mit Toluidin und Toluidinnitrit.* $C_7H_9N.HNO_2,Pt(NO_2)_2,C_7H_9N$. — S. $[Pt(C_7H_9N)(NO_2)_3]H.C_7H_9N$ bei den Monamminplatosalzen.

c) *Mit Pyridin.* $Pt(NO_2)_2,xC_5H_5N$. α) *Mit 2 Mol. Pyridin.* — S. trans- und cis-$[Pt(C_5H_5N)_2(NO_2)_2]$ bei den Diamminplatosalzen und $[Pt(C_5H_5N)_4]Pt(NO_2)_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

β) *Mit 4 Mol. Pyridin.* — S. $[Pt(C_5H_5N)_4](NO_2)_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

d) *Mit Alkylsulfinen.* α) *Mit Methylsulfin.* $Pt(NO_2)_2,2(CH_3)_2S$. — S. $[Pt((CH_3)_2S)_2(NO_2)_2]$ bei den Diamminplatosalzen und $[Pt((CH_3)_2S)_4]Pt(NO_2)_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

β) *Mit Aethylsulfin.* $Pt(NO_2)_2,2(C_2H_5)_2S$. — Wie α).

γ) *Mit Normal- und Iso-Propylsulfin.* $Pt(NO_2)_2,2(C_3H_7)_2S$. — S. trans- und cis-$[Pt((C_3H_7)_2S)_2(NO_2)_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

δ) *Mit Normal- und Iso-Butylsulfin.* $Pt(NO_2)_2,2(C_4H_9)_2S$. — Wie α).

e) *Mit Aethylselenin.* e[1]) *Allein.* $Pt(NO_2)_2,2(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2(NO_2)_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

e[2]) *Mit Aethylsulfin.* $Pt(NO_2)_2,(C_2H_5)_2S,(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)(NO_2)_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

B. *Von Platinnitraten.* B[1]. *Von Platonitraten.* B[1,a]. *Von basischem. Mit Propylsulfin.* $Pt(OH)(NO_3),2(C_3H_7)_2S$. — S. $[Pt((C_3H_7)_2S)_2(OH)(NO_3)]$ bei den Diamminplatosalzen.

B[1,b]. *Von normalem.* a) *Mit Aethylamin.* a[1]) *Allein.* $Pt(NO_3)_2,4C_2H_5NH_2$. — S. $[Pt(C_2H_5NH_2)_4](NO_3)_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

a[2]) *Mit Ammoniak.* $Pt(NO_3)_2,2NH_3,2C_2H_5NH_2$. — S. trans-$[Pt(NH_3)_2(C_2H_5NH_2)_2](NO_3)_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

b) *Mit Anilin und Ammoniak.* $Pt(NO_3)_2,2NH_3,2C_6H_5NH_2$. — S. trans- und cis-$[Pt(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)_2](NO_3)_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

c) *Mit d.-Propylendiamin.* $Pt(NO_3)_2,2C_3H_6(NH_2)_2$. — S. $[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)_2](NO_3)_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

d) *Mit Pyridin.* $Pt(NO_3)_2,xC_5H_5N$. α) *Mit 2 Mol. Pyridin.* — S. trans- und cis-$[Pt(C_5H_5N)_2(NO_3)_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

β) *Mit 4 Mol. Pyridin.* — S. $[Pt(C_5H_5N)_4](NO_3)_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

e) *Mit Alkylsulfinen.* α) *Mit Methylsulfin.* $Pt(NO_3)_2,x(CH_3)_2S$. α[1]) *Mit 2 Mol. Methylsulfin.* — S. $[Pt((CH_3)_2S)_2(NO_3)_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

α[2]) *Mit 4 Mol. Methylsulfin.* — S. $[Pt((CH_3)_2S)_4](NO_3)_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

β) *Mit Aethylsulfin.* $Pt(NO_3)_2,x(C_2H_5)_2S$. β[1]) *Mit 2 Mol. Aethylsulfin.* — S. trans- und cis-$[Pt((C_2H_5)_2S)_2(NO_3)_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

β[2]) *Mit 3 Mol. Aethylsulfin.* — S. $[Pt((C_2H_5)_2S)_3(NO_3)](NO_3)$ bei den Triamminplatosalzen.

γ) *Mit Propylsulfin.* $Pt(NO_3)_2,2(C_3H_7)_2S$. — S. trans- und cis-$[Pt((C_3H_7)_2S)_2(NO_3)_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

δ) *Mit Normal- und Iso-Butylsulfin.* $Pt(NO_3)_2,2(C_4H_9)_2S$. — Wie γ).

f) *Mit Thioharnstoff.* $Pt(NO_3)_2,4CS(NH_2)_2$. — S. $[Pt(CS(NH_2)_2)_4](NO_3)_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

g) *Mit Aethylselenin.* g[1]) *Allein.* $Pt(NO_3)_2,2(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2(NO_3)_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

g[2]) *Mit Pyridin.* $Pt(NO_3)_2,C_5H_5N,(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt(C_5H_5N)((C_2H_5)_2Se)(NO_3)_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

g[3]) *Mit Aethylsulfin.* $Pt(NO_3)_2,(C_2H_5)_2S,(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)(NO_3)_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

B[1,c]. *Von saurem. Mit Pyridin.* $H_2Pt(NO_3)_4,4C_5H_5N$. — S. $[Pt(C_5H_5N)_4](NO_3)_2,2HNO_3$ bei den Tetramminplatosalzen.

B[2]. *Von Platininitraten.* B[2,a]. *Von basischem.* a) *Mit Normal-Propylsulfin.* $Pt(OH)_2(NO_3)_2,2(C_3H_7)_2S$. — S. $[Pt((C_3H_7)_2S)_2(OH)_2(NO_3)_2]$ bei den Diamminplatinisalzen.

b) *Mit Aethylselenin.* $Pt(OH)_2(NO_3)_2,2(C_2H_5)_2Se$. — Wie a).

B[2,b]. *Von normalem. Mit Aethylselenin.* $Pt(NO_3)_4,2(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2(NO_3)_4]$ bei den Diamminplatinisalzen.

X c. Von Verbindungen des Platins mit Schwefel. A. *Von Platosulfid. Mit Iso-Butylsulfin.* $PtS,2(C_4H_9)_2S$. — S. $[Pt((C_4H_9)_2S)_2S]$ bei den Diamminplatosalzen.

B. *Von Platosulfiten.* B[1]. *Von normalem. Mit Pyridin.* $PtSO_3,3C_5H_5N,4H_2O$. — S. $[Pt(C_5H_5N)_4]SO_3,[Pt(C_5H_5N)_2(SO_3)],8H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen.

B[2]. *Von saurem.* a) *Mit Anilin.* $Pt(HSO_3)_2,2C_6H_5NH_2,2H_2O$. — S. $[Pt(C_6H_5NH_2)_2(HSO_3)_2],2H_2O$ bei den Diamminplatosalzen.

b) *Mit Pyridin.* $Pt(HSO_3)_2,2C_5H_5N,2^1/_2H_2O$. — S. trans-$[Pt(C_5H_5N)_2(HSO_3)_2]$, $2^1/_2H_2O$ bei den Diamminplatosalzen.

C. *Von Platosulfaten.* C[1]. *Von basischem. Mit Pyridin.* $Pt_2(OH)_2(SO_4)$, $4C_5H_5N,xH_2O$. — S. trans-$[Pt(C_5H_5N)_2(OH)(SO_4)(OH)(C_5H_5N)_2Pt],xH_2O$ bei den Diamminplatosalzen.

C[2]. *Von normalem.* a) *Mit Aethylamin.* a[1]) *Allein.* $PtSO_4,4C_2H_5NH_2$. — S. $[Pt(C_2H_5NH_2)_4]SO_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

a[2]) *Mit Ammoniak.* $PtSO_4,2NH_3,2C_2H_5NH_2$. *Wasserfrei oder mit 6 Mol. H_2O.* — S. trans-$[Pt(NH_3)_2(C_2H_5NH_2)_2]SO_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

b) *Mit Anilin und Ammoniak.* $PtSO_4,2NH_3,2C_6H_5NH_2$. — S. trans-$[Pt(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)_2]SO_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

c) *Mit racemischem Propylendiamin.* $PtSO_4,2C_3H_6(NH_2)_2$. — S. $[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)_2]$ SO_4 bei den Tetramminplatosalzen.

d) *Mit Pyridin.* $PtSO_4,xC_5H_5N$. α) *Mit 2 Mol. Pyridin und 2 Mol. H_2O.* — S. trans- und cis-$[Pt(C_5H_5N)_2(SO_4)]$ bei den Diamminplatosalzen.

β) *Mit 4 Mol. Pyridin und 9 Mol. H_2O.* — S. $[Pt(C_5H_5N)_4]SO_4,9H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen.

e) *Mit Alkylsulfinen.* α) *Mit Methylsulfin.* $PtSO_4,2(CH_3)_2S,2H_2O$. — S. $[Pt((CH_3)_2S)_2(SO_4)],2H_2O$ bei den Diamminplatosalzen.

β) *Mit Aethylsulfin.* $PtSO_4,2(C_2H_5)_2S,7H_2O$. — Wie α).

γ) *Mit Propylsulfin.* $PtSO_4,2(C_3H_7)_2S$. — Wie α).

δ) *Mit Iso-Butylsulfin.* $PtSO_4,2(C_4H_9)_2S$. — Wie α).

f) *Mit Aethylensulfin.* f[1]) *Allein.* $PtSO_4,2S(C_2H_4)_2S$. — S. $[Pt(S(C_2H_4)_2S)_2]SO_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

f[2]) *Mit Ammoniak.* α) $PtSO_4,2NH_3,S(C_2H_4)_2S$. — S. $[Pt(NH_3)_2(S(C_2H_4)_2S)]SO_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

β) $PtSO_4,3NH_3,S(C_2H_4)_2S$. — S. $[Pt(NH_3)_3(S(C_2H_4)_2S)]SO_4$ bei den Pentamminplatosalzen.

g) *Mit Thioharnstoff.* $PtSO_4,4CS(NH_2)_2$. — S. $[Pt(CS(NH_2)_2)_4]SO_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

h) *Mit Xanthogenamid.* $PtSO_4,4NH_2.CS.OC_2H_5$. — S. $[Pt(NH_2.CS.OC_2H_5)_4]SO_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

i) *Mit Aethylselenin.* i[1]) *Allein.* $PtSO_4,x(C_2H_5)_2Se$. α) *Mit 2 Mol. Aethylselenin.* — S. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2(SO_4)]$ bei den Diamminplatosalzen.

β) *Mit 3 Mol. Aethylselenin.* — S. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_3(SO_4)]$ bei den Triamminplatosalzen.

i[2]) *Mit Pyridin.* $PtSO_4,C_5H_5N,(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt(C_5H_5N)((C_2H_5)_2Se)(SO_4)]$ bei den Diamminplatosalzen.

i[3]) *Mit Aethylsulfin.* $PtSO_4,(C_2H_5)_2S,(C_2H_5)_2Se$. — S. trans-$[Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)(SO_4)]$ bei den Diamminplatosalzen.

C[3]. *Von saurem. Mit Pyridin.* $Pt(HSO_4)_2,xC_5H_5N$. α) *Mit 4 Mol. Pyridin.* — S. $[Pt(C_5H_5N)_4](HSO_4)_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

β) *Mit 6 Mol. Pyridin und 2 Mol. H_2O.* — S. $[Pt(C_5H_5N)_4](HSO_4)_2,2C_5H_5N,7H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen.

D. *Von Platodithionat. Mit Pyridin.* $PtS_2O_6,4C_5H_5N,xH_2O$. — S. $[Pt(C_5H_5N)_4]S_2O_6,xH_2O$ bei den Tetramminplatosalzen.

X[d]. Von Verbindungen des Platins mit Chlor. X[d,1]. Von Platin und Chlor allein. A. *Von Platochlorid.* a) *Mit Alkyl- und Allylaminen.* a[1]) *Mit Methylaminen.* 1. *Mit Monomethylamin.* α) *Allein.* $PtCl_2,xCH_3NH_2$. α[1]) *Mit 2 Mol. CH_3NH_2.* — S. $[Pt(CH_3NH_2)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen und $[Pt(CH_3NH_2)_4]PtCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

α[2]) *Mit 4 Mol. CH_3NH_2.* — S. $[Pt(CH_3NH_2)_4]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

β) *Mit Ammoniak.* $PtCl_2,NH_3,CH_3NH_2$. — S. $[Pt(NH_3)_2(CH_3NH_2)_2]PtCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

2. *Mit Dimethylamin.* α) *Allein.* $PtCl_2,x(CH_3)_2NH$. α[1]) *Mit 2 Mol. $(CH_3)_2NH$.* — S. trans-$[Pt((CH_3)_2NH)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen und $[Pt((CH_3)_2NH)_4]PtCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

α[2]) *Mit 4 Mol. $(CH_3)_2NH$.* — S. $[Pt((CH_3)_2NH)_4]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

β) *Mit Ammoniak.* β[1]) $PtCl_2,NH_3,(CH_3)_2NH$. — S. $[Pt(NH_3)_2((CH_3)_2NH)_2]PtCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

β[2]) $2PtCl_2,3NH_3,(CH_3)_2NH$. — S. $[Pt(NH_3)_3((CH_3)_2NH)]PtCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

β[3]) $PtCl_2,2NH_3,2(CH_3)_2NH$. — S. $[Pt(NH_3)_2((CH_3)_2NH)_2]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

β[4]) $PtCl_2,3NH_3,(CH_3)_2NH$. — S. $[Pt(NH_3)_3((CH_3)_2NH)]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

a[2]) *Mit Aethylaminen.* 1. *Mit Monoaethylamin.* α) *Allein.* $PtCl_2,xC_2H_5NH_2$. α[1]) *Mit 1 Mol. $C_2H_5NH_2$.* — S. $[Pt(C_2H_5NH_2)Cl_2]$ bei den Monamminplatosalzen.

α[2]) *Mit 2 Mol. $C_2H_5NH_2$.* — S. trans- und cis-$[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen, sowie $[Pt(C_2H_5NH_2)_4]PtCl_4$ und $[Pt(C_2H_5NH_2)_4][Pt(C_2H_5NH_2)Cl_3]_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

α[3]) *Mit 4 Mol. $C_2H_5NH_2$.* — S. $[Pt(C_2H_5NH_2)_4]Cl_2,xH_2O$ bei den Tetramminplatosalzen.

β) *Mit Ammoniak.* β[1]) $3PtCl_2,2NH_3,4C_2H_5NH_2$. — S. $[Pt(C_2H_5NH_2)_4][Pt(NH_3)Cl_3]_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

β[2]) $PtCl_2,NH_3,C_2H_5NH_2$. — S. $[Pt(NH_3)(C_2H_5NH_2)Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen und $[Pt(NH_3)_2(C_2H_5NH_2)_2]PtCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

β[3]) $3PtCl_2,4NH_3,2C_2H_5NH_2$. — S. $[Pt(NH_3)_4][Pt(C_2H_5NH_2)Cl_3]_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

β[4]) $PtCl_2,2NH_3,2C_2H_5NH_2$. — S. $[Pt(NH_3)_2(C_2H_5NH_2)_2]Cl_2,xH_2O$ bei den Tetramminplatosalzen.

γ) *Mit Methylamin.* $PtCl_2,2CH_3NH_2,2C_2H_5NH_2$. — S. $[Pt(CH_3NH_2)_2(C_2H_5NH_2)_2]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

2. *Mit Diaethylamin und Aethylen.* $PtCl_2,(C_2H_5)_2NH,C_2H_4$. — S. $[Pt(C_2H_4)((C_2H_5)_2NH)Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

a[3]) *Mit Propylaminen.* 1. *Mit Monopropylamin.* α) *Allein.* $PtCl_2,xC_3H_7NH_2$. α[1]) *Mit 2 Mol.* $C_3H_7NH_2$. — S. $[Pt(C_3H_7NH_2)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen und $[Pt(C_3H_7NH_2)_4]PtCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

α[2]) *Mit 4 Mol.* $C_3H_7NH_2$. — S. $[Pt(C_3H_7NH_2)_4]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

β) *Mit Ammoniak.* $PtCl_2,NH_3,C_3H_7NH_2$. — S. $[Pt(NH_3)_2(C_3H_7NH_2)_2]PtCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

γ) *Mit Methylamin.* $PtCl_2,CH_3NH_2,C_3H_7NH_2$. — Wie β).

δ) *Mit Aethylamin.* δ[1]) $PtCl_2,C_2H_5NH_2,C_3H_7NH_2$. — Wie β).

δ[2]) $PtCl_2,2C_2H_5NH_2,2C_3H_7NH_2$. — S. $[Pt(C_2H_5NH_2)_2(C_3H_7NH_2)_2]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

2. *Mit Tripropylaminchlorhydrat.* $2(C_3H_7)_3N.HCl,PtCl_2$. — Aus dem Chlorhydrat der Base und einer konz. Lsg. von $(NH_4)_2PtCl_4$. Man krist. aus A. oder Aceton um. — Bräunlichrote Nadeln oder Prismen. Sll. in Chloroform, etwas weniger l. in Aethylenbromid. L. in Alkoholen und Ketonen. Unl. in Kohlenwasserstoffen. Gibt (1 Mol.) mit Methylcarbylamin (2 Mol.) leicht $[Pt(CH_3NC)_4]PtCl_4$ [s. dieses bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken)] in einer Ausbeute von 90%, mit Hydrazin $[Pt(N_2H_4)_4]Cl_2$ [s. dieses ebenda]. L. Tschugaeff (*Compt. rend.* **159**, (1914) 189).

a[4]) *Mit Butylaminen.* 1. *Allein.* α) *Mit Normal-Butylamin.* $PtCl_2,xC_4H_9NH_2$. α[1]) *Mit 2 Mol.* $C_4H_9NH_2$. — S. $[Pt(C_4H_9NH_2)_4]PtCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

α[2]) *Mit 4 Mol.* $C_4H_9NH_2$. — S. $[Pt(C_4H_9NH_2)_4]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

β) *Mit Iso-Butylamin.* $PtCl_2,2C_4H_9NH_2$. — S. $[Pt(C_4H_9NH_2)_4]PtCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

2. *Mit Ammoniak.* $PtCl_2,2NH_3,2C_4H_9NH_2$. — S. $[Pt(NH_3)_2(C_4H_9NH_2)_2]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

a[5]) *Mit Normal-Amylamin.* $PtCl_2,2C_5H_{11}NH_2$. — S. $[Pt(C_5H_{11}NH_2)_4]PtCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

a[6]) *Mit Allylaminen und Derivaten.* α) *Mit Allylaminchlorhydrat.* $C_3H_5NH_2.HCl,PtCl_2$. — S. $[Pt(C_3H_5NH_2)Cl_3]H$ bei den Monamminplatosalzen.

β) *Mit Trimethylallylammoniumchlorid.* $(CH_3)_3(C_3H_5)NCl,PtCl_2$. — S. $[Pt((CH_3)_3N)Cl_3]C_3H_5$ bei den Monamminplatosalzen.

γ) *Mit Aethylallylaminchlorhydrat.* $(C_2H_5)(C_3H_5)NH.HCl,PtCl_2$. — S. $[Pt((C_2H_5)(C_3H_5)NH)Cl_3]H$ bei den Monamminplatosalzen.

δ) *Mit Diaethylallylaminchlorhydrat.* $(C_2H_5)_2(C_3H_5)N.HCl,PtCl_2$. — Wie γ).

ε) *Mit Dipropylallylaminchlorhydrat.* $(C_3H_7)_2(C_3H_5)N.HCl,PtCl_2$. — Wie γ).

b) *Mit Anilin.* b[1]) *Allein.* α) *Mit der Base.* $PtCl_2,xC_6H_5NH_2$. α[1]) *Mit 2 Mol.* $C_6H_5NH_2$. — S. $[Pt(C_6H_5NH_2)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

α[2]) *Mit 4 Mol.* $C_6H_5NH_2$. — S. $[Pt(C_6H_5NH_2)_4]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

β) *Mit dem Chlorhydrat.* $2C_6H_5NH_2.HCl,PtCl_2$. β[1]) *Wasserfrei.* — Granatfarbig, kristallinisch. RAEWSKI (*Compt. rend.* 26, (1848) 424).

β[2]) *Mit 5 Mol.* H_2O. — Triklin. a : b : c = 1 : 0.7846 : 0.8425. bc = 78°26′, ca = 108°4′, ab = 84°8′. {001}, {110}, {1̄10}, {101}, {101̄}. (101) : (001) = 31° 8′, (101) : (1̄01) = 78° 50′, (110) : (1̄10) = 77° 40′, (110) : (101) = 72°, (110) : (1̄01̄) = 108° 20′, (110) : (1̄01) = 113° 40′, (110) : (101̄) = 66°, (1̄10) : (1̄01̄) = 51°, (1̄10) : (1̄01) = 79°, (1̄10) : (101̄) = 101° 40′. V. VON LANG (*Ber. Wien. Akad.* [II] 61, (1870) 193).

b[2]) *Mit Ammoniak.* α) $PtCl_2,NH_3,C_6H_5NH_2$. — S. $[Pt(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)_2]PtCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

β) $3PtCl_2,4NH_3,2C_6H_5NH_2$. — S. $[Pt(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)Cl]_2PtCl_4$ bei den Triamminplatosalzen.

γ) $PtCl_2,2NH_3,C_6H_5NH_2$. — S. $[Pt(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)Cl]Cl$ bei den Triamminplatosalzen.

δ) $PtCl_2,2NH_3,2C_6H_5NH_2$. — S. $[Pt(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)_2]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

b[3]) *Mit Aethylen.* $PtCl_2,C_2H_4,C_6H_5NH_2$. — S. $[Pt(C_2H_4)(C_6H_5NH_2)Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

b[4]) *Mit Kohlenoxyd.* $C_6H_5NH_2.HCl,PtCl_2,CO$. — S. $[Pt(CO)Cl_3]H.C_6H_5NH_2$ bei den Monamminplatosalzen.

c) *Mit Toluidin.* $PtCl_2,2C_7H_9N$. — S. $[Pt(C_7H_9N)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

d) *Mit Xylidin.* $PtCl_2,2C_8H_{11}N$. — S. $[Pt(C_8H_{11}N)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

e) *Mit Alkylendiaminen.* e[1]) *Mit Aethylendiamin.* α) *Allein.* α[1]) *Mit der Base.* $PtCl_2,xC_2H_4(NH_2)_2$. 1. *Mit 1 Mol.* $C_2H_4(NH_2)_2$. — S. trans- und cis-$[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen und $[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)_2]PtCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

2. *Mit 2 Mol.* $C_2H_4(NH_2)_2$. — S. $[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)_2]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

α[2]) *Mit dem Chlorhydrat.* $C_2H_4(NH_2)_2.2HCl,PtCl_2$. α[2,a]) *Allein.* 1. *Wasserfrei.* — Dargestellt von MARTIUS im Laboratorium von A. W. HOFMANN. — Rhombisch. a : b : c = 0.8324 : 1 : 0.5450. Kurze Prismen m{110} mit den unvollzählig ausgebildeten Endflächen o{111}, r{201}, q{021}. (110) : (11̄0) = *79° 40′, (021) : (02̄1) = *94° 50′, (201) : (001) = *52° 51′, (111) : (110) = 49° 0′, (201) : (110) = 52° 42′. Positive Doppelbrechung, Axenebene c{001}, erste Mittellinie Axe b. V. VON LANG (*Ber. Wien. Akad.* [II] 61, (1870) 192). S. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, *Leipzig* 1906, I, 606).

	Berechnet	JÖRGENSEN. Gefunden	
Pt	48.87	48.91	48.86
Cl	35.59	35.37	35.48

Die B. der analysierten Verb. s. unter 2.

2. *Mit 2 Mol.* H_2O. — Man behandelt Aethylendiaminchlorhydrat mit überschüssigem ausgewaschenem breiigem Ag_2PtCl_4 (so wie sich dieses beim Dekantieren absetzt), filtriert, fällt das braunrote Filtrat mit 5 Vol. abs. A. und dekantiert sofort. — Chamoisrotes Kristallpulver von kürzeren und längeren rechtwinkligen flachen Nadeln. Verwittert leicht, schon in gewöhnlicher Sommerluft. Nimmt nach dem Trocknen neben H_2SO_4 langsam (in 24 Stunden) über W. 2 Mol. davon auf (gef. 8.98 %, ber. 9.02). S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 373).

$\alpha^{2,b}$) *Mit Chloroplatosäure.* $C_2H_4(NH_2)_2.2HCl,PtCl_2,H_2PtCl_4$. — Man verdunstet die filtrierte Mutterlauge von $[Pt(C_2H_4)Cl_3]_2H_2.C_2H_4(NH_2)_2$ [s. bei den Monamminplatosalzen] in der Leere über H_2SO_4. — Rotbraune kleine, in W. mit rotbrauner Farbe l. Kristalle. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 375). [Nähere Angaben fehlen.]

α^3) *Mit dem Chlorhydrat und der Base.* $C_2H_4(NH_2)_2.2HCl,2PtCl_2,C_2H_4(NH_2)_2,2H_2O$. — S. $[Cl_3Pt(NH_2C_2H_4NH_2)PtCl_3]H_2.C_2H_4(NH_2)_2,2H_2O$ bei den Monamminplatosalzen.

β) *Mit Ammoniak.* β^1) $2PtCl_2,2NH_3,C_2H_4(NH_2)_2$. — S. $[Pt(NH_3)_2(C_2H_4(NH_2)_2)]PtCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

β^2) $PtCl_2,2NH_3,C_2H_4(NH_2)_2$. — S. $[Pt(NH_3)_2(C_2H_4(NH_2)_2)]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

γ) *Mit Aethylen.* γ^1) *Mit der Base und Aethylen.* $2PtCl_2,2C_2H_4,C_2H_4(NH_2)_2$. — S. $[Cl_2Pt(C_2H_4)_2(C_2H_4(NH_2)_2)PtCl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

γ^2) *Mit dem Chlorhydrat und Aethylen.* $C_2H_4(NH_2)_2.2HCl,2PtCl_2,2C_2H_4$. — S. $[Pt(C_2H_4)Cl_3]_2H_2.C_2H_4(NH_2)_2$ bei den Monamminplatosalzen.

e^2) *Mit Propylendiamin.* α) *Allein.* $PtCl_2,xC_3H_6(NH_2)_2$. α^1) *Mit racemischem.* $\alpha^{1,a}$) *Mit 1 Mol.* $C_3H_6(NH_2)_2$. — S. cis-$[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

$\alpha^{1,b}$) *Mit 2 Mol.* $C_3H_6(NH_2)_2$. — S. $[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)_2]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

α^2) *Mit linksdrehendem. Mit 2 Mol.* $C_3H_6(NH_2)_2$. — Wie $\alpha^{1,b}$).

α^3) *Mit rechtsdrehendem. Mit 2 Mol.* $C_3H_6(NH_2)_2$. — Wie $\alpha^{1,b}$).

β) *Mit Ammoniak.* β^1) *Mit racemischem Amin.* $\beta^{1,a}$) $2PtCl_2,2NH_3,C_3H_6(NH_2)_2$. — S. $[Pt(NH_3)_2(C_3H_6(NH_2)_2)]PtCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

$\beta^{1,b}$) $PtCl_2,2NH_3,C_3H_6(NH_2)_2$. — S. $[Pt(NH_3)_2(C_3H_6(NH_2)_2)]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

β^2) *Mit linksdrehendem Amin.* $PtCl_2,2NH_3,C_3H_6(NH_2)_2$. — S. $[Pt(NH_3)_2(C_3H_6(NH_2)_2)]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

γ) *Mit Aethylendiamin.* $PtCl_2,C_2H_4(NH_2)_2,C_3H_6(NH_2)_2$. — S. $[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)(C_3H_6(NH_2)_2)]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

e^3) *Mit Trimethylendiamin.* $PtCl_2,C_3H_6(NH_2)_2,C_3H_6(NH_2)_2$. — Siehe $[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)(C_3H_6(NH_2)_2)]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

f) *Mit Pyridin.* f^1) *Allein.* α) *Mit der Base.* $PtCl_2,xC_5H_5N$. α^1) *Mit 1 Mol.* C_5H_5N. — S. $[Pt(C_5H_5N)Cl_2]$ bei den Monamminplatosalzen.

α^2) *Mit 2 Mol.* C_5H_5N. — S. trans- und cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen sowie $[Pt(C_5H_5N)_4]PtCl_4$ und $[Pt(C_5H_5N)_4][Pt(C_5H_5N)Cl_3]_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

α^3) *Mit 4 Mol.* C_5H_5N *und 3 Mol.* H_2O. — S. $[Pt(C_5H_5N)_4]Cl_2,3H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen.

β) *Mit dem Chlorhydrat.* $2C_5H_5N.HCl,PtCl_2$. — Man kühlt in einem NaCl-Eis-Gemenge ein Gemisch einer konz. Lsgg. von K_2PtCl_4 (1 Mol.) und einer schwach sauren von überschüssigem Pyridin (2 Mol.), drückt die abgeschiedene kristallinische M. scharf ab und wäscht wiederholt mit Alkohol. A. COSSA (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 2, (1893) II, 333; *Gazz. chim. ital.* 24, (1894) I, 393). — Monokline deutlich pleochroitische nicht hygroskopische Prismen. Sll. in W.; unl. in A. Die wss. Lsg. entwickelt beim Stehen bei gewöhnlicher Temp. allmählich HCl und scheidet $[Pt(C_5H_5N)Cl_3]H.C_5H_5N$

und $[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ ab. Gibt beim Erhitzen unter Verlust von 2 Mol. HCl cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$, Cossa, ein Gemenge von cis- und trans-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$. S. M. Jörgensen (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 364).

γ) *Mit der Base und dem Chlorhydrat.* $C_5H_5N.HCl,PtCl_2,C_5H_5N$. — S. $[Pt(C_5H_5N)Cl_3]H.C_5H_5N$ bei den Monamminplatosalzen.

f[2]) *Mit Ammoniak.* α) $3PtCl_2,2NH_3,4C_5H_5N$. — S. $[Pt(C_5H_5N)_4][Pt(NH_3)Cl_3]_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

β) $PtCl_2,NH_3,C_5H_5N$. — S. trans- und cis-$[Pt(NH_3)(C_5H_5N)Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen und $[Pt(NH_3)_2(C_5H_5N)_2]PtCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

γ) $3PtCl_2,4NH_3,2C_5H_5N$. — S. $[Pt(NH_3)_4][Pt(C_5H_5N)Cl_3]_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

δ) $2PtCl_2,3NH_3,C_5H_5N,H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_3(C_5H_5N)]PtCl_4,H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen.

ε) $PtCl_2,2NH_3,2C_5H_5N,H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_2(C_5H_5N)_2]Cl_2,H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen.

ζ) $PtCl_2,3NH_3,C_5H_5N,H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_3(C_5H_5N)]Cl_2,H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen.

f[3]) *Mit Hydroxylamin.* $PtCl_2,NH_2OH,C_5H_5N$. — S. $[Pt(NH_2OH)(C_5H_5N)Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen und $[Pt(NH_2OH)_2(C_5H_5N)_2]PtCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

f[4]) *Mit Kohlenoxyd.* α) *Mit der Base.* $PtCl_2,CO,C_5H_5N$. — S. $[Pt(CO)(C_5H_5N)Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

β) *Mit dem Chlorhydrat.* β[1]) $C_5H_5N.HCl,PtCl_2,CO$. — S. $[Pt(CO)Cl_3]H.C_5H_5N$ bei den Monamminplatosalzen.

β[2]) $2C_5H_5N.HCl,PtCl_2,CO$. — Konnte nicht erhalten werden. [Näheres im Original.] F. Foerster (*Ber.* 24, (1891) 3758).

f[5]) *Mit Dimethylamin.* α) $PtCl_2,(CH_3)_2NH,C_5H_5N$. — S. $[Pt((CH_3)_2NH)_2(C_5H_5N)_2]PtCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

β) $PtCl_2,2(CH_3)_2NH,2C_5H_5N$. — S. $[Pt((CH_3)_2NH)_2(C_5H_5N)_2]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

f[6]) *Mit Aethylamin.* α) $3PtCl_2,2(C_2H_5)NH_2,4C_5H_5N$. — S. $[Pt(C_5H_5N)_4][Pt(C_2H_5NH_2)Cl_3]_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

β) $3PtCl_2,4(C_2H_5)NH_2,2C_5H_5N$. — S. $[Pt(C_2H_5NH_2)_4][Pt(C_5H_5N)Cl_3]_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

γ) $PtCl_2,2(C_2H_5)NH_2,2C_5H_5N$. — S. $[Pt(C_2H_5NH_2)_2(C_5H_5N)_2]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

g) *Mit Piperidin.* g[1]) *Allein.* $PtCl_2,2C_5H_{11}N$. — S. $[Pt(C_5H_{11}N)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

g[2]) *Mit Pyridin.* $PtCl_2,C_5H_5N,C_5H_{11}N$. — S. $[Pt(C_5H_5N)(C_5H_{11}N)Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

h) *Mit Chinolin.* h[1]) *Allein.* α) *Mit der Base.* $PtCl_2,2C_9H_7N$. — S. $[Pt(C_9H_7N)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

β) *Mit dem Chlorhydrat.* $2C_9H_7N.HCl,PtCl_2$. — Man fällt die Lsg. von $PtCl_2,2C_9H_7N$ in viel überschüssigem Chinolin mit überschüssiger HCl. — Blaßgelber Nd. Gibt beim Kochen mit Chinolin die Ausgangs-Verb. zurück. — Gef. 32.65 % Pt (ber. 33.00). Gr. Williams (*Chem. Gaz.* 16, (1858) 346; *J. prakt. Chem.* 76, (1859) 251).

h[2]) *Mit Kohlenoxyd.* $C_9H_7N.HCl,PtCl_2,CO$. — S. $[Pt(CO)Cl_3]H.C_9H_7N$ bei den Monamminplatosalzen.

i) *Mit Phenylhydrazin.* α) *Mit Kohlenoxyd und der Base.* $PtCl_2,CO,C_6H_5N_2H_3$. — S. $[Pt(CO)(C_6H_5N_2H_3)Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

β) *Mit Kohlenoxyd und dem Chlorhydrat.* $C_6H_5N_2H_3.HCl,PtCl_2,CO$. — S. $[Pt(CO)Cl_3]H.C_6H_5N_2H_3$ bei den Monamminplatosalzen.

k) *Mit Alkylsulfinen.* k[1]) *Mit Methylsulfin.* α) *Allein.* α[1]) $2PtCl_2,3(CH_3)_2S$. — S. $[Pt((CH_3)_2S)_3Cl]PtCl_3$ bei den Triamminplatosalzen.

α[2]) $PtCl_2,2(CH_3)_2S$. — S. $[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen und $[Pt((CH_3)_2S)_4]PtCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

β) *Mit Ammoniak.* β[1]) $PtCl_2,2NH_3,2(CH_3)_2S$. — S. $[Pt(NH_3)_2((CH_3)_2S)_2]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

β[2]) $PtCl_2,3NH_3,(CH_3)_2S,H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_3(CH_3)_2S)]Cl_2,H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen.

k[2]) *Mit Aethylsulfin.* α) *Allein.* $PtCl_2,x(C_2H_5)_2S$. α[1]) *Mit 1 Mol.* $(C_2H_5)_2S$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2S)Cl_2]$ bei den Monamminplatosalzen und $[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_2],PtCl_2$ bei den Diamminplatosalzen.

α[2]) *Mit 2 Mol.* $(C_2H_5)_2S$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

α[3]) *Mit 3 Mol.* $(C_2H_5)_2S$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2S)_3Cl]Cl$ bei den Triamminplatosalzen.

β) *Mit Ammoniak.* β[1]) $3PtCl_2,4NH_3,2(C_2H_5)_2S$. — S. $[Pt(NH_3)_2((C_2H_5)_2S)Cl]_2PtCl_4$ bei den Triamminplatosalzen.

β[2]) $2PtCl_2,3NH_3,(C_2H_5)_2S$. — S. $[Pt(NH_3)_3(C_2H_5)_2S)]PtCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

β[3]) $PtCl_2,2NH_3,(C_2H_5)_2S$. — S. $[Pt(NH_3)_2((C_2H_5)_2S)Cl]Cl$ bei den Triamminplatosalzen.

β[4]) $PtCl_2,3NH_3,(C_2H_5)_2S$. — S. $[Pt(NH_3)_3(C_2H_5)_2S)]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

γ) *Mit Pyridin.* $PtCl_2,C_5H_5N,(C_2H_5)_2S$. — S. trans- und cis-$[Pt(C_5H_5N)((C_2H_5)_2S)Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

δ) *Mit Methylsulfin.* $PtCl_2,(CH_3)_2S,(C_2H_5)_2S$. — S. $[Pt((CH_3)_2S)((C_2H_5)_2S)Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

k[3]) *Mit Propylsulfinen.* 1. *Mit Normal-Propylsulfin.* α) *Allein.* $PtCl_2,2(C_3H_7)_2S$. — S. $[Pt((C_3H_7)_2S)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

β) *Mit Aethylsulfin.* $PtCl_2,(C_2H_5)_2S,(C_3H_7)_2S$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2S)((C_3H_7)_2S)Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

2. *Mit Iso-Propylsulfin.* $PtCl_2,2(C_3H_7)_2S$. — Wie unter 1, α).

3. *Mit Normal- und Iso-Propylsulfin.* $PtCl_2,(C_3H_7)_2S,(C_3H_7)_2S$. — S. $[Pt((C_3H_7)_2S)((C_3H_7)_2S)Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

k[4]) *Mit Butylsulfinen.* 1. *Mit Normal-Butylsulfin.* $PtCl_2,2(C_4H_9)_2S$. — S. $[Pt((C_4H_9)_2S)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

2. *Mit Iso-Butylsulfin.* α) *Allein.* $PtCl_2,2(C_4H_9)_2S$. — Wie unter 1.

β) *Mit Schwefelkohlenstoff.* $PtCl_2,CS_2,2(C_4H_9)_2S$. — S. $[Pt((C_4H_9)_2S)_2Cl_2],CS_2$ bei den Diamminplatosalzen.

γ) *Mit Aethylsulfin.* $PtCl_2,(C_2H_5)_2S,(C_4H_9)_2S$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2S)((C_4H_9)_2S)Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

δ) *Mit Chloroform.* δ[1]) $PtCl_2,CHCl_3,2(C_4H_9)_2S$ und δ[2]) $PtCl_2,2CHCl_3,2(C_4H_9)_2S$. — S. $[Pt((C_4H_9)_2S)_2Cl_2]$ mit 1 und mit 2 Mol. Chloroform bei den Diamminplatosalzen.

3. *Mit Sekundär-Butylsulfin.* $PtCl_2,2(C_4H_9)_2S$. — Wie unter 1.

k[5]) *Mit Iso-Amylsulfin.* $PtCl_2,2(C_5H_{11})_2S$. — S. $[Pt((C_5H_{11})_2S)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

l) *Mit Aethylensulfin.* l[1]) *Allein.* α) $2PtCl_2,3S(C_2H_4)_2S$. — S. $[Pt_2(S(C_2H_4)_2S)_3Cl_2]Cl_2$ bei den Triamminplatosalzen.

β) $PtCl_2,2S(C_2H_4)_2S$. — S. $[Pt(S(C_2H_4)_2S)_2]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

l[2]) *Mit Ammoniak.* $PtCl_2,3NH_3,S(C_2H_4)_2S$. — S. $[Pt(NH_3)_3(S(C_2H_4)_2S)]Cl_2$ bei den Pentamminplatosalzen.

m) *Mit Thioharnstoff.* m[1]) *Allein.* α) *Mit der Base.* α[1]) $PtCl_2,CS(NH_2)_2$, α[2]) $PtCl_2,2CS(NH_2)_2$ und α[3]) $PtCl_2,4CS(NH_2)_2$. — S. $[Pt(CS(NH_2)_2)Cl_2]_2$ bei den Monamminplatosalzen, $[Pt(CS(NH_2)_2)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen und $[Pt(CS(NH_2)_2)_4]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

β) *Mit der Base und dem Chlorhydrat.* $CS(NH_2)_2.HCl,PtCl_2,CS(NH_2)_2$. — S. $[Pt(CS(NH_2)_2)Cl_3]H.CS(NH_2)_2$ bei den Monamminplatosalzen.

m[2]) *Mit Ammoniak.* $PtCl_2,2NH_3,2CS(NH_2)_2$. — S. $[Pt(NH_3)_2(CS(NH_2)_2)_2]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

m[3]) *Mit Pyridin.* $PtCl_2,2C_5H_5N,2CS(NH_2)_2$. — S. $[Pt(C_5H_5N)_2(CS(NH_2)_2)_2]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

n) *Mit Xanthogenamid und Aethylalkohol.* $PtCl_2,C_2H_5OH,4NH_2.CS.OC_2H_5$. — S. $[Pt(NH_2.CS.OC_2H_5)_4]Cl_2,C_2H_5OH$ bei den Tetramminplatosalzen.

o) *Mit Aethylselenin.* o[1]) *Allein.* α) $PtCl_2,(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_2]PtCl_2$ bei den Diamminplatosalzen.

β) $2PtCl_2,3(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_3Cl]PtCl_3$ bei den Triamminplatosalzen.

γ) $PtCl_2,2(C_2H_5)_2Se$. — S. trans- und cis-$[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

o[2]) *Mit Pyridin.* $PtCl_2,C_5H_5N,(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt(C_5H_5N)((C_2H_5)_2Se)Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

o[3]) *Mit Aethylsulfin.* α) $2PtCl_2,(C_2H_5)_2S,(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)Cl_2],PtCl_2$ bei den Diamminplatosalzen.

β) $PtCl_2,(C_2H_5)_2S,(C_2H_5)_2Se$. — S. trans- und cis-$[Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

p) *Mit Phosgen.* $PtCl_2,2COCl_2$. — S. $[Pt(COCl_2)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

q) *Mit Alkylphosphinen.* q[1]) *Mit Methylphosphin.* $PtCl_2,2P(CH_3)_3$. — S. trans- und cis-$[Pt(P(CH_3)_3)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

q[2]) *Mit Aethylphosphin.* α) *Allein.* α[1]) $PtCl_2,2P(C_2H_5)_3$. — S. trans- und cis-$[Pt(P(C_2H_5)_3)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

α[2]) $PtCl_2,4P(C_2H_5)_3$. — S. $[Pt(P(C_2H_5)_3)_4]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

β) *Mit Ammoniak.* β[1]) $PtCl_2,NH_3,P(C_2H_5)_3$. — S. $[Pt(NH_3)_2(P(C_2H_5)_3)_2]PtCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen.

β[2]) $PtCl_2,2NH_3,2P(C_2H_5)_3$. — S. $[Pt(NH_3)_2(P(C_2H_5)_3)_2]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

r) *Mit Aethylarsin.* $PtCl_2,xAs(C_2H_5)_3$. α) *Mit 2 Mol.* $As(C_2H_5)_3$. — S. trans- und cis-$[Pt(As(C_2H_5)_3)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

β) *Mit 4 Mol.* $As(C_2H_5)_3$. — S. $[Pt(As(C_2H_5)_3)_4]Cl_2$ bei den Tetramminplatosalzen.

s) *Mit Aethylstibin.* $PtCl_2,2Sb(C_2H_5)_3$. — S. $[Pt(Sb(C_2H_5)_3)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen.

B. *Von Platoplatinichlorid (Platintrichlorid).* a) *Mit Aethylamin.* $PtCl_3,2C_2H_5NH_2$. S. $[Pt(C_2H_5NH_2)_4Cl_2]PtCl_4$ bei den Tetramminplatinisalzen.

b) *Mit Pyridin.* b[1]) *Allein.* $PtCl_3,2C_5H_5N$. — S. $[Pt(C_5H_5N)_4]PtCl_6$ bei den Tetramminplatosalzen und $[Pt(C_5H_5N)_4Cl_2]PtCl_4$ bei den Tetramminplatinisalzen.

b[2]) *Mit Ammoniak.* $PtCl_3,NH_3,C_5H_5N$. — S. $Pt_2(NH_3)_2(C_5H_5N)_2Cl_6$ bei den Platiaken unbekannter Natur.

c) *Mit Methylsulfin.* $PtCl_3,2(C_2H_5)_2S$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2S)_4]PtCl_6$ bei den Tetramminplatosalzen.

d) *Mit Thioharnstoff.* $PtCl_3,2CS(NH_2)_2$. — S. $[Pt(CS(NH_2)_2)_4]PtCl_6$ bei den Tetramminplatosalzen.

e) *Mit Xanthogenamid.* $PtCl_3,2NH_2.CS.OC_2H_5$. — S. $[Pt(NH_2.CS.OC_2H_5)_4]PtCl_6$ bei den Tetramminplatosalzen.

f) *Mit Triaethylphosphin.* $PtCl_3,2P(C_2H_5)_3$. — S. $[Pt(P(C_2H_5)_3)_4]PtCl_6$ bei den Tetramminplatosalzen.

C. *Von Platinichlorid.* — *Uebersicht*: a) Mit Alkylaminen, S. 359. — b) Mit Allylamin und Allyl neben Alkyl enthaltenden Aminen, S. 384. — c) Mit Anilin und seinen Homologen, S. 385. — d) Mit Alkylendiaminen, S. 386. — e) Mit Hydrazinen, S. 386. — f) Mit Pyridin und seinen Homologen, S. 387. — g) Mit Piperidin, S. 396. — h) Mit Chinolin, S. 397. — i) Mit Harnstoffchlorhydrat, S. 398. — k) Mit Alkylsulfinen, S. 399. — l) Mit Diäthylensulfin, S. 403. — m) Mit Thioharnstoff, S. 403. — n) Mit Derivaten des Selenwasserstoffs, S. 404. — o) Mit Derivaten des Phosphorwasserstoffs, S. 404. — p) Mit Derivaten des Arsenwasserstoffs, S. 406. — q) Mit Derivaten des Antimonwasserstoffs, S. 408. — r) Mit Trimethyltelluroniumchlorid, S. 409.

a) *Mit Alkylaminen.* — *Uebersicht*: a[1]) Mit Methylaminen, S. 359. — a[2]) Mit Aethylaminen, S. 362. — a[3]) Mit Methyläthylaminen, S. 364. — a[4]) Mit Propylaminen, S. 366. — a[5]) Mit Methylpropylaminen, S. 369. — a[6]) Mit Aethylpropylaminen, S. 372. — a[7]) Mit Methyläthylpropylaminen, S. 374. — a[8]) Mit Butylaminen, S. 375. — a[9]) Mit Methylbutylaminen, S. 377. — a[10]) Mit Aethylbutylaminen, S. 378. — a[11]) Mit Monomethylmonoäthylmono-i.-butylaminchlorhydrat, S. 379. — a[12]) Mit Propylbutylaminen, S. 379. — a[13]) Mit Monoäthylmonopropylmono-i.-butylaminchlorhydrat, S. 381. — a[14]) Mit Monomethylmonoäthylmonopropylmono-i.-butylammoniumchlorid, S. 381. — a[15]) Mit Amylaminen, S. 381. — a[16]) Mit Methylamylaminen, S. 383. — a[17]) Mit Aethylamylaminen, S. 383. — a[18]) Mit Methyläthylaminen, S. 384. — a[19]) Mit Monomethylmonoäthylmonopropylmono-i.-amylammoniumchlorid, S. 384.

a[1]) *Mit Methylaminen.* 1. *Mit Monomethylamin.* α) *Mit der Base.* $PtCl_4,4(CH_3)NH_2$. — S. $[Pt(CH_3NH_2)_4Cl_2]Cl_2$ bei den Tetramminplatinisalzen.

β) *Mit dem Chlorhydrat.* $2(CH_3)NH_2.HCl,PtCl_4$. — Aus Methylaminchlorhydrat und $PtCl_4$. A. WURTZ (*Compt. rend.* **28**, (1849) 223; *Ann.* **71**, (1849) 333; *Ann. Chim. Phys.* [3] **30**, (1850) 457). Man trocknet bei 100°. TH. ANDERSON (*Phil. Trans. Edinb.* **20**, II; *Ann.* **80**, (1851) 49). — Goldgelbe schöne Schuppen. WURTZ; ANDERSON. Kristallinischer Nd. von goldgelben Plättchen. E. DUVILLIER u. A. BUISINE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **23**, (1881) 307). Orangelbe glänzende schöne Täfelchen. OECHSNER DE CONINCK (*Compt. rend.* **92**, (1881) 413; *Bull. soc. chim.* [2] **35**, (1881) 297). D. 2.510.

A. Ries (*Z. Kryst.* **36**, (1902) 324). Ditrigonal skalenoedrisch. $\alpha = 79^0\ 5^1/_2{}'$. a : c = 1 : 1.5666. Ries. Beobachtete Formen: c{111}, r{100}, s{11$\bar{1}$}. Nach O. Luedecke (*Krystallogr. Beobacht., Habilitationsschrift, Halle* 1878; *Z. Kryst.* **4**, (1880) 325) taflig nach c{111}, begrenzt von r{100} und s{11$\bar{1}$}, oder einem regulären Oktaeder ähnliche Kombinationen von c{111}, mit s{11$\bar{1}$}, bei denen beide Formen im Gleichgewicht sind, oder tafelförmige Zwillinge nach c{111}, bei denen r{100} und s{11$\bar{1}$} ringsum einspringende Winkel bilden. An einem aus Coffein erhaltenen Prod. beim langsamen Verdunsten der wss. Lsg. einfache Rhomboeder s{11$\bar{1}$}. Nach Ries beim langsamen Erkalten einer heiß gesättigten wss. Lsg. teils spitz rhomboedrisch nach s{11$\bar{1}$} mit schmaler Abstumpfung der Polkanten durch r{100}, teils dicke Tafeln nach c{111}. (111):(11$\bar{1}$) = *74°33′, (111):(100) = 61°4′, (11$\bar{1}$):(1$\bar{1}$1) = 113°5′, (100):(11$\bar{1}$) = 56°32′. Ries. Auch Luedecke maß die Winkel. Spaltbarkeit nach c{111} sehr vollkommen, nach s{11$\bar{1}$} deutlich. Ries; Luedecke. Aetzfiguren auf c{111}: Hexagone 1. oder 2. Stellung, auf s{11$\bar{1}$} nach der Höhenlinie symmetrische Trapeze, also von ditrigonal skalenoedrischer Symmetrie. Ries (*Privatmitteilung*) bei P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 492). Starke negative Doppelbrechung. Schwach pleochroitisch, c zitronengelb, a gelbrot. Ries. Abbildungen bei Groth, nach dem die kristallographischen Angaben gebracht sind. — Wird beim Erhitzen schwarz unter Entw. starker Dämpfe und Hinterlassung eines an der Luft brennenden Rückstandes von Pt und Kohle. Wurtz. Entwickelt bei der Zers. mit KOH reichliche Mengen von Methylamin. Dabei bilden sich je nach der Menge des angewendeten KOH verschieden zusammengesetzte dunkelfarbige Ndd., die leichter als die Knallplatine [siehe diese (S. 313)] zers. werden, jedoch nicht so explosiv sind. Ein Prod. (glänzendes sehr hartes dunkles Pulver) enthält Pt : N = 1 : 1 und auf 4 At. Pt 2 At. Cl. Es zers. sich beim Erhitzen unter leichtem Verpuffen und Entw. von HCN sowie reichlicher B. von Wasser. E. von Meyer (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, (1878) 321). In 100 T. der wss. Lsg. sind enthalten bei 13.5° 1.97 bzw. 2.14, bei 15° 2.09 bzw. 2.32, bei 16° 2.16 bzw. 2.23 T. der Verb. E. Schmidt (*Ann.* **193**, (1878) 76).

		Wurtz.							Duvillier u. Buisine.
C	5.0			5.3			5.0	5.3	
N	6.1								
H	2.5			2.8			2.5	2.6	
Pt	41.5	41.4			41.0		41.7		
Cl	44.9		44.4			44.5			41.45
$2CH_3NH_2.HCl,PtCl_4$	100.0								

	Anderson.		Oechsner de Coninck.	Hofmann.	Behrend u. Stoehr.
C	4.92		5.31		
H	2.67		2.55		
Pt	41.31	41.44	41.05	41.69	41.56

	Wetherill.	Mendius.					Stoehr.	
C						5.18	4.93	
N				5.87				
H						2.83	2.90	
Pt	41.30 bis 41.67	41.63	41.55			41.50	41.66	41.55
Cl					45.01			

Hofmann (*Phil. Trans.* **141**, (1851) 357; *Ann.* **79**, (1851) 20). — Stoehr bei Behrend u. Stoehr (*J. prakt. Chem.* [2] **42**, (1890) 417). — Wetherill (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **1**, 369; *C.-B.* **1871**, 357). — Mendius (*Ann.* **121**, (1862) 141).

2. *Mit Dimethylaminchlorhydrat.* $2(CH_3)_2NH.HCl,PtCl_4$. — Gelbrote prachtvolle Nadeln, die mit A. und Ae. zu waschen und bei 100° zu trocknen sind. V. Meyer u. M. Lecco (*Ann.* **180**, (1876) 178). Kristallinischer Nd. Aus W. beim langsamen Verdunsten gelbe Nadeln oder gut entwickelte prismatische Kristalle. C. Ciamician u. P. Silber (*Gazz. chim. ital.* **22**, (1892) II, 518). Orangerote kleine Kristalle. Duvillier u. Buisine (*a. a. O.*, 315). — Die Verb. kommt in zwei verschiedenen kristallographischen Modifikationen vor. [S. a. A. Ries (*Z. Kryst.* **36**, (1902) 330).] — Erste Modifikation: Bildet sich bei niederer Temp. (bei höherer neben der zweiten

Modifikation, die sich von 10° aufwärts am leichtesten bildet), entsteht ferner aus Lsgg. mit überschüssigem $(CH_3)_2NH.HCl$, VINCENT bei GROTH (*a. a. O.*, 503), aus gemischten Lsgg. von $2(CH_3)_2NH.HCl,PtCl_4$ und $2(C_4H_9[iso])_2NH.HCl,PtCl_4$ und in schönen Zwillingen aus Lsgg. mit überschüssigem $2(CH_3)_3N.HCl,PtCl_4$. J. A. LE BEL (*Compt. rend.* **116**, (1893) 513; *Bull. soc. chim.* [3] **6**, (1891) 130; *Z. Kryst.* **25**, (1896) 304 [I]). — Orangegelbe Kristalle. D.[15] 2.11. HJORTDAHL (*Univers.-Programm, Christiania* **1881**; *Z. Kryst.* **6**, (1886) 463). Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 1.1124 : 1 : 0.6909. NEGRI bei CIAMICIAN u. SILBER (*a. a. O.*, 520; *Z. Kryst.* **24**, (1895) 320). Nach HJORTDAHL zeigen die von VINCENT erhaltenen Kristalle die Kombination r{101}, q{011}, a{100}, prismatisch nach r, nach NEGRI die von CIAMICIAN und SILBER erhaltenen m{110}, r{101}, a{100}, q{011} und einen Zwilling nach m{110}. (110) : (1̄10) = *83°20′, (101) : (110) = *69°23′, (101) : (1̄01) = 64°0′, (101) : (011) = 46°3′, (011) : (110) = 64°22′, (101) : (1̄01̄) = 41°13′. NEGRI. Auch HJORTDAHL maß die Winkel. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach m{110}. Orangegelb. Erste Mittellinie der optischen Achsen [001]. LE BEL. — Zweite Modifikation: Die aus wss. Lsg. gewöhnlich entstehende Form. D.[15] 2.27. J. A. LE BEL (*Compt. rend.* **125**, (1897) 351; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 64 [II]). Rhombisch bipyramidal (pseudotetragonal). a : b : c = 0.9776 : 1 : 1.9919. NEGRI. „Oktaederähnliche" Kombination: m{110}, q{011}, teils untergeordnet noch c{001}, o{111}, s{012}, i{112}. Die flächenreicheren Kristalle sind zuweilen nach q prismatisch. LUEDECKE (*Krystallogr. Beobacht., Habilitationsschrift, Halle* **1878**; *Z. Kryst.* **4**, (1880) 325); H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Förh.* **1882**, 1; *Z. Kryst.* **8**, (1884) 249). Die letzterwähnte Ausbildung zeigten auch die meisten der von NEGRI gemessenen Kristalle. (011) : (011̄) = *53° 19′, (110) : 11̄0) = *88° 42′, (110) : (011) = 51° 19′, (111) : (110 = 19° 16′, (111) : (11̄1) = 82° 36′, (011) : (012) = 18° 28′, (001) : (012) = 44° 51′, (001) : (111) = 70° 55′, (011) : (111) = 42° 20′. NEGRI. Auch TOPSÖE und LUEDECKE maßen die Winkel. Vollkommene Spaltbarkeit nach q{011}, deutliche nach c{001}. Orangerot. Nach GROTH. Löslichkeit in 100 T. A. von p % bei 0° nach J. BERTHEAUME (*Compt. rend.* **150**, (1910) 1064; *J. Pharm. Chim.* [7] **2**, (1910) 117):

p	100	90	80	70	60
	0.0048	0.110	0.325	0.558	0.996

S. a. BRESLER (*Ann. chim. anal.* **6**, (1901) 28).

	Berechnet	CIAMICIAN u. SILBER.		MEYER u. LECCO. Gefunden		DUVILLIER u. BUISINE.
C	9.64	10.07				
N	5.57					5.29
H	3.20	3.34				
Pt	38.91		38.73	39.03	39.26	39.45

3. *Mit Trimethylaminchlorhydrat.* $2(CH_3)_3N.HCl,PtCl_4$. — Beim Erkalten der konz. wss. Lsgg. orangerote scharf ausgebildete reguläre Kristalle; aus der Lsg. in sd. A. unter Zugabe einiger Tropfen HCl beim Erkalten prismatische Formen mit häufigen Zwillingsbildungen. R. WILLSTÄTTER (*Ber.* **28**, (1895) 3288). Derbe, nicht reguläre, hygroskopische Oktaeder. L. KNORR (*Ber.* **22**, (1889) 184). Tafeln. A. LADENBURG (*Ann.* **247**, (1888) 60). Oktaeder mit Abstumpfung der Ecken durch Würfelflächen. L. J. EISENBERG (*Ann.* **205**, (1880) 142). Tief orangefarbige Oktaeder. A. W. HOFMANN (*Ber.* **14**, (1881) 664). Orangerote große Oktaeder. DUVILLIER u. BUISINE (*a. a. O.*, 311). — Sowohl durch Abkühlen h. Lsgg. als auch durch Verdunsten der Lsgg. bei gewöhnlicher Temp. (übereinstimmend mit früheren Angaben von SCHABUS und LUEDECKE) rötlichgelbe große Oktaeder mit untergeordnetem {100}. Vollkommene Spaltbarkeit nach {100}. TOPSÖE. Kristalle der gleichen Spaltbarkeit wurden nur einmal, dann (auch bei sehr tiefer Temp.) nicht wieder erhalten, vielmehr bei allen Verss. Kubooktaeder, meist mit vorherrschendem {111}, mit vollkommener Spaltbarkeit nach dem Oktaeder; D. 2.015. Brechungsindex n = 1.5862 (Li), 1.6000 (Na).

A. Ries (*Z. Kryst.* 36, (1902) 346 [I]). Nach Groth (*a. a. O.*, 475). Die Kristalle von Eisenberg wurden ferner gemessen von Ditscheiner. — Schm. bei 242° bis 243° unter Zers. Willstätter. Bei 240° bis 245° zers. Knorr. Löslichkeit in 100 T. A. von p % bei 0° nach Bertheaume:

p	100	90	80	70	60
	0.0036	0.070	0.243	0.391	0.766

S. a. Bresler.

	Berechnet	Willstätter.	Knorr.	Ladenburg.	Eisenberg.	
		Gefunden				
C	13.53				13.47	13.42
N	5.27					
H	3.75				3.82	3.84
Pt	37.40	36.87	36.2	36.80	37.34	

	Hofmann.		Duvillier u. Buisine.	Langeli.
C				13.83
N			5.40	
H				4.19
Pt	36.87	37.15	37.54	36.88

Langeli (*Gazz. chim. ital.* 16, (1886) 389).

4. *Mit Tetramethylammoniumchlorid.* $2(CH_3)_4NCl,PtCl_4$. — Man gibt zu einer mit HCl versetzten wss. Lsg. von Tetramethylammoniumnitrat überschüssiges $PtCl_4$, filtriert, wäscht mit wenig W., löst in sd. W. und läßt erkalten. E. Duvillier u. A. Buisine (*Ann. Chim. Phys.* [5] 23, (1881) 329). Wurde auch erhalten von E. Schmidt mit L. Kraus (*Z. österr. Ap.-Ver.* 45, 541; *C.-B.* 1907 II, 1593). — Orangerote, Duvillier u. Buisine, tief orangegelbe, A. W. Hofmann (*Phil. Trans.* 141, (1851) 357; *Ann.* 79, (1851) 18), glänzende kleine Oktaeder. Schmidt mit Krauss. Oktaeder, selten mit {110}. Klein (*Ann.* 181, (1876) 358). Nur {111} beobachtete Luedecke (*Krystallogr. Beobacht., Habilitationsschrift, Halle* 1878; *Z. Kryst.* 4, (1880) 325). Hellgelbe einfach brechende Oktaeder mit kleinen Flächen von {100} und vollkommener Spaltbarkeit nach {111}, H. Topsöe (*Danske Vidensk. Selsk. Förh.* 1882, 1; *Z. Kryst.* 8, (1884) 259), von D. 1.811. Ries (I, 360). Nach Groth. Es gibt zwei Modifikationen, die erste pseudosymmetrische (-hexakisoktaedrische) stabil von —58° bis zu tiefen Tempp., kräftig doppelbrechend von jedenfalls pseudooktaedrischer Spaltbarkeit, die zweite reguläre, hexakisoktaedrische der $D.^{16}$ 1.811, aus k. und h. wss. Lsg. stets Oktaeder von vollkommener Spaltbarkeit nach {111}. A. Ries (*Z. Kryst.* 49, (1911) 521 [II]). — Bei 250° noch ungeschmolzen. Schmidt mit Krauss. Schm. unter Zers. bei 278°. Ries (II). Wl. in W., Duvillier u. Buisine, etwas mehr als die Aethyl-Verb. Durch Umkristallisieren aus W. vermindert sich der Pt-Gehalt. Hofmann.

	Berechnet	Duvillier u. Buisine.	Hofmann.			Duvillier.
			Gefunden			
N	5.01	5.56				
Pt	35.36	35.16	35.21	34.80	34.79	34.80

Duvillier (*Bull. soc. chim.* [3] 3, (1890) 507).

a²) *Mit Aethylaminen.* 1. *Mit Monoaethylamin.* α) *Mit der Base.* $PtCl_4,4(C_2H_5)NH_2$. — S. $[Pt(C_2H_5NH_2)_4Cl_2]Cl_2$ bei den Tetramminplatinisalzen.

β) *Mit dem Chlorhydrat.* $2(C_2H_5)NH_2.HCl,PtCl_4$. — Man mischt die konz. Lsgg. der Einzelsalze, gibt zur Lsg. A., preßt ab, löst in sd. W. und läßt erkalten. A. Wurtz (*Compt. rend.* 28, (1849) 223; *Ann. Chim. Phys.* [3] 30, (1850) 481; *Ann.* 71, (1849) 335). — Dunkelorangegelbe Tafeln. Wurtz. Gelbe glimmerartig glänzende Blätter. Sonnenschein (*Ann.*

101, (1857) 23). Meist tafelförmige hexagonale Prismen. J. TAFEL (*Ber.* 19, (1886) 1926). Orangegelbe Rhomboeder, u. Mk. bei schneller Ausfällung sechsseitige Täfelchen mit den Winkeln 60° und 120°. E. DIEPOLDER (*Ber.* **31**, (1898) 497). Hexagonale einaxige Kristalle, deren kristallographische Hauptaxe mit der Axe der größten optischen Elastizität zusammenfällt. A. DESCLOIZEAUX (*Ann. Min.* [5] **11**, (1857) 306). Ditrigonal skalenoedrisch. $\alpha = 90^\circ 53'$ (a:c = 1:1.1965). H. TOPSÖE (*Ber. Wien. Akad.* [II] **73**, (1876) 98; *Z. Kryst.* **8**, (1884) 262 [I]). Beobachtete Formen c{111}, r{100}, m{2̄1̄1}, ϱ{221̄}. Zuerst gemessen von J. SCHABUS (*Ber. Wien. Akad.* [II] **15**, (1855) 204; *Ann.* **93**, (1854) 272). Nach TOPSÖE in der Regel dünne Tafeln nach c mit r als Randflächen, sehr häufig sechsseitige Tafeln nach c mit r, m und ϱ, oder Tafeln nach c mit r und ϱ. Nach A. RIES (*Z. Kryst.* **36**, (1902) 325) aus h. wss. Lsg. teils dreiseitige Tafeln nach c mit r, teils Tafeln nach c mit m und r. Zwillinge nach c{111} nicht selten. (111):(100) = *54° 6', (21̄1̄):(100) = 35° 56½', (100):(010) = 89° 5'. TOPSÖE. Auch SCHABUS maß die Winkel. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach c{111}, das eine zitronengelbe Farbe besitzt, während die übrigen Flächen rot sind. Mittelstarke bis schwache negative Doppelbrechung. Nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 494). D.[19] 2.255, CLARKE (*Ber.* **12**, (1879) 1399); D.[18] 2.275. RIES (I, 321). — Schm. unter Zers. bei 218°. DIEPOLDER. Zers. sich beim Kochen in Ggw. von überschüssigem Aethylamin unter B. von gelben oder purpurfarbigen, bei 100° gelb werdenden Kristallen. Th. ANDERSON (*Ann.* **96**, (1855) 204).

		WURTZ.			SONNENSCHEIN.			TAFEL.	DIEPOLDER.	HOFMANN.
C	9.55	9.48								
N	5.60									
H	3.18	3.31								
Pt	39.26	39.00	39.15	39.10	39.31	39.50	39.11	38.79	38.87	39.34
Cl	42.41	42.65								
$2C_2H_5NH_2.HCl,PtCl_4$	100.00									

HOFMANN (*Ann.* **74**, (1850) 161).

2. *Mit Diaethylaminchlorhydrat.* $2(C_2H_5)_2NH.HCl,PtCl_4$. — Orangerote Körner. A. W. HOFMANN (*Ann.* **74**, (1850) 162). Orangefarbige Kristalle. SONNENSCHEIN (*a. a. O.*, 24); DUVILLIER u. BUISINE (*a. a. O.*, 343). D. 2.03. TOPSÖE (I, 102; *Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1882**, 1; *Z. Kryst.* 8, (1884) 246 [II]). Monoklin prismatisch. a:b:c = 0.9270:1:0.8575; $\beta = 93^\circ 46'$. TOPSÖE (II). d{101} vorherrschend, r{101̄}, m{110}, q{011}, ω{111̄} und x{343̄}. SCHABUS (*a. a. O.*, 206). Nach m prismatische Kristalle, häufig knieförmige Zwillinge nach r{101̄}. TOPSÖE (I). Durch langsame Abkühlung h. wss. Lsgg.: Kombination d{101}, m{110}, q{011}, o{111}, r{101̄}, ω{111̄}, c{001}. RIES (I, 333). (110):(11̄0) = *85° 32', (110):(101̄) = 61° 22', (011):(1̄01) = 57° 10', (011):(110) = 61° 25', (1̄01):(101) = 85° 34', (011):(1̄10) = 81° 9½', (011):(1̄10) = 66° 2', (110):(101) = 58° 45', (101):(011) = 55° 2', (101):(001) = 41° 8', (001):(1̄01) = 44° 35', (101):(111) = 31° 10', (101̄):(111̄) = 33° 5', (001):(111) = 49° 48', (001):(1̄11) = 53° 10'. RIES. Auch TOPSÖE, SCHABUS und MÜLLER (*Ann.* **91**, (1854) 40) maßen die Winkel. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach m{110} und d{101}. Ebene der optischen Achsen {010}. Nach GROTH (*a. a. O.*, 506). — Erhitzt man die Blättchen, so bildet sich bei 144° plötzlich eine z w e i t e M o d i f i k a t i o n, kenntlich durch plötzliches und unvermitteltes starkes Sinken der Doppelbrechung. Rückumwandlung bei 108° bis 111°. A. RIES (*Z. Kryst.* **39**, (1904) 55).

	Berechnet	HOFMANN.	SONNENSCHEIN. Gefunden		DUVILLIER u. BUISINE.
C	17.19	17.33			
H	4.30	4.39			
Pt	35.34	35.45	35.77	36.00	35.59

3. *Mit Triaethylaminchlorhydrat.* $2(C_2H_5)_3N.HCl,PtCl_4$. — Beim Erkalten höchst konz. Lsgg. prachtvoll morgenrote rhombische Kristalle, selbst aus sehr geringen Mengen von Fl. beträchtlich groß (12 mm im Durchmesser) von seltener Regelmäßigkeit. HOFMANN (*a. a. O.*, 163). Rote große Kristalle. SONNEN-

SCHEIN. Orangefarbige große Rhomboeder. E. DUVILLIER u. A. BUISINE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **23**, (1881) 354). D. 1.903. RIES (*a. a. O.*, 350). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.0028 : 1 : 0.9322; β = 99° 37'. TOPSÖE (I, 105) (in anderer Aufstellung). r{10$\bar{1}$}, m{110}, q{011}, ω{11$\bar{1}$}. TOPSÖE. Aus h. wss. Lsg. Kristalle mit den weiteren Formen d{101}, o{111}, c{001}. (101) : ($\bar{1}$01) = 84°29', (011) : (110) = *55°23½', ($\bar{1}$01) : (011) = *59°37', (10$\bar{1}$) : (110) = 64°58', (011) : (0$\bar{1}$1) = 85°12', (110) : (1$\bar{1}$0) = *90°40½', (110) : (101) = 58°48', (011) : ($\bar{1}$10) = 66°40', (10$\bar{1}$) : (11$\bar{1}$) = 36°47', ($\bar{1}$11) : (011) = 35°45', (11$\bar{1}$) : (110) = 40°9', (11$\bar{1}$) : (01$\bar{1}$) = 90°0', ($\bar{1}$11) : (110) = 85°. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach r{10$\bar{1}$}, fast ebenso vollkommene nach d{101}, Ebene der optischen Axen b{010}. Rötlichgelb. RIES. Nach GROTH (*a. a. O.*, 518). Schmp. 100°. HOFMANN.

	Berechnet	HOFMANN.		DUVILLIER u. BUISINE.	SONNENSCHEIN.		MALBOT.
		Gefunden					
Pt	32.12	31.99	32.10	32.19	32.16.	32.38	32.22

MALBOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **13**, (1888) 477).

4. *Mit Tetraaethylammoniumchlorid.* $2(C_2H_5)_4NCl,PtCl_4$. — Aus den Bestandteilen. Man krist. aus sd. W. um. DUVILLIER u. BUISINE (*a. a. O.*, 351). — Oktaeder, H. MALBOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **13**, (1888) 478); orangegelber kristallinischer Nd., aus der wss. Lsg. Oktaeder, A. W. HOFMANN (*Phil. Trans.* **141**, (1851) 357; *Ann.* **78**, (1857) 270); orangefarbige Würfel mit Oktaederflächen, SONNENSCHEIN (*Ann.* **101**, (1851) 27); reguläre Oktaeder. DUVILLIER u. BUISINE. D. 1.776. RIES (*a. a. O.*, 360). Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.9875 : 1 : 0.9348; β = 90° 46'. TOPSÖE (II). Kubooktaederähnliche Kombination: o{111}, ω{11$\bar{1}$}, c{001}, a{100}, b{010}, manchmal nach o oder ω tafelig. Während TOPSÖE die von ihm gemessenen Kristalle für einfache hielt, beobachtete RIES, daß sie stets völlig aus Zwillingslamellen nach {101}, {10$\bar{1}$}, {011} und {110} zusammengesetzt sind. (11$\bar{1}$) : (001) = *52°43', (11$\bar{1}$) : (00$\bar{1}$) = *53°25', (111) : (1$\bar{1}$1) = 68°4', (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = *68°42', (100) : (111) = 54°54', (100) : (11$\bar{1}$) = 55°44', (100) : (001) = 89°23'. Vollkommene Spaltbarkeit nach o{111} und ω{11$\bar{1}$}. Mittelstarke negative Doppelbrechung. Achsenwinkel sehr klein, Dispersion stark, $v < \varrho$. Orangegelb. Diamantglänzend. RIES. Nach GROTH (*a. a. O.*, 527). Zwei Modifikationen, von denen die pseudosymmetrische (-hexakistetraedrische) die D. 1.716 [nach J. A. LE BEL bei RIES (*Z. Kryst.* **49**, (1911) 542 [II]): 1.712] besitzt und vollkommen nach dem positiven und negativen Tetraeder spaltet, während die reguläre, hexakistetraedrische aus der vorigen bei 95° sich bildet. [Einzelheiten im Original.] RIES (II). Vgl. a. die älteren kristallographischen Daten bei C. WELTZIEN (*Ann.* **93**, (1855) 273), SCHABUS (*Ber. Wien. Akad.* [II] **15**, (1855) 207) und KLEIN bei LOSSEN (*Ann.* **181**, (1876) 369). — Zers.-Punkt etwa 250°. RIES (II). Zll. in w. W., SONNENSCHEIN; l. in viel W.; kaum l. in A.; unl. in Aether. HOFMANN.

		HOFMANN.				DUVILLIER. u. BUISINE.	MALBOT.	SONNENSCHEIN.		
C	28.63	28.89								28.24
H	5.95	6.08								5.95
N	4.20					4.62		4.21	4.18	
Pt	29.44	29.48	29.35	29.19	29.16	29.26	29.44	29.67	29.43	
Cl	31.78									
$2(C_2H_5)_4NCl,PtCl_4$	100.00									

a[3]) *Mit Methylaethylaminen.* 1. *Mit Dimethylaminchlorhydrat und Monomethylmonoaethylaminchlorhydrat.* $(CH_3)_2NH.HCl,(CH_3)(C_2H_5)NH.HCl,PtCl_4$. — D.[15] 2.15. LE BEL. a : b : c = 1.168 : 1 : 1.883, GROTH (*a. a. O.*, 472); 0.620 : 1 : 0.531, β = 90°. LE BEL.

2. *Mit Monomethylmonoaethylaminchlorhydrat.* $2(CH_3)(C_2H_5)NH.HCl,PtCl_4$. — Aus synthetischem ($\alpha$) und aus Morphin erhaltenem (β) Methylaethylaminchlorhydrat und $PtCl_4$. ZD. H. SKRAUP u. D. WIEGMANN (*Monatsh.* **10**, (1889) 105, 110, 114). — Gelbrote Prismen. SKRAUP u. WIEGMANN. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 1.1904 : 1 : 1.9452. Aus verd. HCl Prisma r{101}

mit schmalem c{001} und am Ende q{011}. (011):(0$\bar{1}$1) = *54° 25′, (101):(10$\bar{1}$) = *62°57′ für das aus Aethylamin und Methyljodid erhaltene Salz, im Mittel 52°30′, 63° für das aus einem Spaltungsprodukt von Morphium erhaltene. Ebene der optischen Achsen a{100}, c erste Mittellinie. K. Lippitsch bei Skraup u. Wiegmann (*a. a. O.*, 111; *Z. Kryst.* **15**, (1889) 503). Nach P. Groth (*Chem. Kryst.*, *Leipzig* **1906**, I, 505). D.[15] 2.115. J. A. Le Bel (*Compt. rend.* **125**, (1897) 351; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 64). — Verwittert nicht. Schmp. 208°. Wl. in k. W., sll. in h.; ziemlich l. in verd. A.; unl. in konz. A. und Aether. Skraup u. Wiegmann.

	Berechnet	Skraup u. Wiegmann. Gefunden					
		nach (α)			(β)		
C	13.62	13.67	13.59			13.25	13.39
H	3.78	3.89	4.11			3.44	3.60
Pt	36.93	37.17	37.52	37.15	36.7	36.64	37.13

3. *Mit Dimethylmonoaethylaminchlorhydrat.* $2(CH_3)_2(C_2H_5)N.HCl,PtCl_4$. — Dargestellt von Le Bel. [Weiteres fehlt.] A. Ries (*Z. Kryst.* **36**, (1902) 347). D. 1.986. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.8790 : 1 : 0.6670. Durch Umkristallisieren aus W. die Kombination: m{110}, a{100} (manchmal vorherrschend), o{111}, s{102}, i{211}, b{010}, c{001}. (100):(111) = *57°44′, (110):(111) = *62°1′, (110):(1$\bar{1}$1) = 44°44′, (110):(010) = 48°50′, (100):(102) = 69°13′, (102):(111) = 32°5′, (102):(211) = 40°27′, (211):(2$\bar{1}$1) = 40°20′, (100):(211) = 38°23′. Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach c{001}. Negative Doppelbrechung. Achsenebene c{001}, b erste Mittellinie, 2V = 76°6′ Li, 77°2′ Na. Lebhaft rot. Ries. Nach Groth (*a. a. O.*, 516). Neben dieser Modifikation wurden beim Lösen eines Kristalles öfter zahleiche Oktaeder, an denen noch {101} und {211} auftraten, erhalten, die sich aber allmählich in die rhombische Modifikation umwandeln. Ries.

4. *Mit Monomethyldiaethylaminchlorhydrat.* $2(CH_3)(C_2H_5)_2N.HCl, PtCl_4$. — Schön gelb. V. Meyer u. M. Lecco (*Ann.* **180**, (1876) 181, 185). — Zwei Modifikationen. — Erste Modifikation: Dargestellt von Le Bel. Ries (*a. a. O.*, 348; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 62; **49**, (1914) 533). D. 1.968. Monoklin prismatisch. a:b:c = 0.9060:1:0.8457; β = 98° 51½′. Große dicktaflige Kristalle der Kombination r{10$\bar{1}$}, q{011}, d{101}, selten m{110}; oder dünne Täfelchen nach r{10$\bar{1}$} mit den Randflächen m{110}. (110):(1$\bar{1}$0) = *83°40′, (011):(0$\bar{1}$1) = *79°46′, (110):(10$\bar{1}$) = *62°31′, (101):(011) = 53°32′, (110):(101) = 56°28′, ($\bar{1}$01):(011) = 58°30′, (101):($\bar{1}$01) = 86°17′. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach m{110}. Ebene der optischen Achsen b{010}. Ries. — Zweite Modifikation: Monoklin prismatisch. a:b:c = 0.7301 : 1 : 0.5426; β = 91°59′. Beobachtete Formen p{110}, c{001}, o{111}, ω{$\bar{1}$11} selten, q{021}. Häufig Zwillinge nach a{100}. (010):(110) = *53°53′, (010):(111) = *66°49′, (001):(110) = *88°24′, (001):(111) = 42°6′, (00$\bar{1}$):(11$\bar{1}$) = etwa 43°45′, (010):(021) = etwa 41°41′. Hjortdahl (*Univers.-Programm, Christiania* **1881**; *Z. Kryst.* **6**, (1886) 469). Nach Groth (*a. a. O.*, 517). S. a. H. Topsöe (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1882**, 1; *Wied. Ann. Beibl.* **7**, (1883) 826). — In 100 l W. lösen sich bei 14° bis 16° 10.0 bis 10.5 Teile. — Gef. 33.98, 33.79, 33.78, 33.76, 33.62% Pt (ber. 33.66). Meyer u. Lecco.

5. *Mit Trimethylmonoaethylammoniumchlorid.* $2(CH_3)_3(C_2H_5)NCl,PtCl_4$. — Oktaeder mit untergeordneten Hexaederflächen, von sehr vollkommener oktaedrischer Spaltbarkeit. Klein (*Ann.* **181**, (1876) 368); Topsöe. — Tritt in zwei Modifikationen auf: Die pseudosymmetrische (-hexakisoktaedrische) ist stabil von + 2° an abwärts bis zu tiefen Tempp.; die reguläre, hexakisoktaedrische der D.[17] 1.762, von vollkommener Spaltbarkeit nach {111}, (aus h. HCl große klare Oktaeder) von 2.5° an aufwärts. — Zers.-Punkt bei etwa 266°. A. Ries (*Z. Kryst.* **49**, (1911) 523 [II]).

6. *Mit Dimethyldiaethylammoniumchlorid.* $2(CH_3)_2(C_2H_5)_2NCl,PtCl_4$. — Aus der konz. Lsg. des Amins durch $PtCl_4$ gelber pulvriger Nd., aus h. W. orangefarbige große Prismen. Meyer u. Lecco (*a. a. O.*, 179). — Zwei Modifikationen. — Erste Modifikation: Aus h. W. Tetragonal-skalenoedrisch (zum Teil pseudosymmetrisch). a : c = 1 : 1.0875. Ries (II, 527). S. a. Topsöe.

D. 1.793, Le Bel bei Ries (II), 1.799. Ries (II). Das von Meyer u. Lecco erhaltene, von Bodewig gemessene Salz zeigte die Kombination o {111}, c {001}, zuweilen mit a {100}. Dieselben Formen beobachtete außer Klein auch Topsöe, der beim Abkühlen h. Lsgg. nach c {001} tafelförmige Kombinationen erhielt. Nach Ries bilden sich hierbei auch oft Kristalle mit vorherrschendem {111}, mit Abstumpfungen aller Ecken, zuweilen auch solche mit eingelagerten Zwillingslamellen nach {101} oder {110}. (111) : (001) = *56° 58', (111) : (1$\bar{1}$1) = 72° 47'. [Auch Bodewig, Klein und Topsöe maßen die Winkel.] Vollkommene Spaltbarbeit nach o {111}. Positive Doppelbrechung. Rotgelb. — Zweite Modifikation: Stabil von 76° an aufwärts. Regulär, hexakistetraedrisch. Vollkommene Spaltbarkeit nach {111}. — [Umwandlungserscheinungen im Original]. — Schm. unter Zers. bei 259°. Ries.

	Berechnet		Meyer u. Lecco. Gefunden			
12C	144	23.44	23.24	23.32		
32H	32	5.21	5.25	5.30		
Pt	197.4	32.12			31.82	31.83

7. *Mit Monomethyltriaethylammoniumchlorid.* $2(CH_3)(C_2H_5)_3NCl,PtCl_4$. — Schönes Salz. A. W. Hofmann (*Phil. Trans.* **141**, (1851) 357; *Ann.* **78**, (1851) 278). — Tetragonal. a : c = 1 : 1.01 bis 1 : 1.02. Klein (*Ann.* **181**, (1876) 369); H. Topsöe (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1882**, 1; *Z. Kryst.* **8**, (1884) 246). Die fast genau die Form und die Winkel des regulären Oktaeders mit untergeordnetem Würfel besitzenden Kristalle sind aus optisch zweiachsigen, wahrscheinlich monoklinen Lamellen zusammengesetzt und zeigen nach {110} deutliche Zwillingsgrenzen. Beim Erhitzen, wobei diese und die Lamellen verschwinden, gehen die Kristalle in die reguläre Kombination {111} {100} über, wobei sie die oktaedrische Spaltbarkeit bewahren. Beim Abkühlen entsteht wieder die pseudokubische, pseudooktaedrisch spaltbare Modifikation. A. Ries (*Privatmitteilung*) bei Groth (*a. a. O.*, 479). Von den zwei Modifikationen wird die pseudosymmetrische, wahrscheinlich monokline, der D. 1.731 (Le Bel), durch freiwilliges Verdunsten aus wss. Lsg. (in mimetischen Kristallen von vollkommener Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaeder, optisch zweiachsig, von schwacher Doppelbrechung) erhalten und ist stabil von 32° bis zu tiefen Tempp. unter 0°. Die reguläre, hexakisoktaedrische Modifikation ist von 32° an aufwärts stabil und bildet sich aus h. wss. Lsg. in sehr großen Oktaedern mit untergeordnetem Hexaeder, von vollkommener Spaltbarkeit nach dem Oktaeder. [Nähere Angaben im Original.] — Wird bei 20 Minuten langem Erhitzen auf 250° zersetzt. A. Ries (*Z. Kryst.* **49**, (1911) 533). — Gef. 30.48% Pt (ber. 30.70). Hofmann.

8. *Mit Tetramethylammoniumchlorid und Trimethylmonoaethylammoniumchlorid.* $(CH_3)_4NCl,(CH_3)_3(C_2H_5)NCl,PtCl_4$. — Aus den Lsgg. von $2(CH_3)_4NCl,PtCl_4$ und von $2(CH_3)_3(C_2H_5)NCl,PtCl_4$. — Große Oktaeder, spaltbar nach {111}. D.[16] 1.782. Ries (*a. a. O.*, 612).

9. *Mit Tetramethylammoniumchlorid und Monomethyltriaethylammoniumchlorid.* $(CH_3)_4NCl,(CH_3)(C_2H_5)_3NCl,PtCl_4$. — Aus wss. $2(CH_3)_4NCl,PtCl_4$ und $2(CH_3)(C_2H_5)_3NCl,PtCl_4$. — Große reguläre Kubooktaeder, mit teilweise anormaler Doppelbrechung auf {100}. Vollkommene Spaltbarkeit nach {111}. D. 1.782. — Gef. 31.42% Pt (ber. 31.8). Ries.

10. *Mit Trimethylmonoaethylammoniumchlorid und Dimethyldiaethylammoniumchlorid.* $(CH_3)_3(C_2H_5)NCl,(CH_3)_2(C_2H_5)_2NCl,PtCl_4$. — Aus h. oder k. wss. Lsgg. von $2(CH_3)_3(C_2H_5)NCl,PtCl_4$ und $2(CH_3)_2(C_2H_5)_2NCl,PtCl_4$. — Große reguläre Oktaeder, von vollkommener Spaltbarkeit nach {111}. D. 1.751. — Gef. 32.44% Pt (ber. 32.58). Ries.

a[4]) *Mit Propylaminen.* 1. *Mit Monopropylaminchlorhydrat.* $2(C_3H_7)NH_2.HCl,PtCl_4$. α) *Mit Normal-Propyl.* — Goldfarbige glänzende Schuppen, die zur

Analyse bei 100° getrocknet wurden. TH. ANDERSON (*Trans. Edinb. Soc.* **20**, II; *Ann.* **80**, (1851) 51). Dicker Nd. dunkelgoldgelber glänzender Blättchen. Aus der konz. w. wss. Lsg. beim langsamen Erkalten glänzende Gruppen von monoklinen Tafeln. O. MENDIUS (*Ann.* **121**, (1862) 135). Nadeln. ZD. H. SKRAUP u. D. WIEGMANN (*Monatsh.* **10**, (1889) 112). — D. 2.218. A. RIES (*Z. Kryst.* **36**, (1902) 327). — Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.6536 : 1 : 1.4135. β = 104° 26½'. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1882**; *Z. Kryst.* **8**, (1884) 280; *Wied. Ann. Beibl.* **7**, (1883) 826). Nach HJORTDAHL (*Univers.-Programm, Christiania* **1881**; *Z. Kryst.* **6**, (1882) 471) bei langsamem Erkalten der wss. Lsg. kleine Kristalle der Kombination c {001}, r $\{10\bar{1}\}$, p {110}, zuweilen noch ϱ $\{20\bar{1}\}$, α {100} und d {101}. Nach TOPSÖE bei gleicher Darst. Tafeln nach a {100} mit den Formen p {110}, c {001}, q {011}, d {101}, ω {111}, o $\{11\bar{1}\}$, r $\{10\bar{1}\}$, ϱ $\{20\bar{1}\}$. Nach LIPPITSCH (*Z. Kryst.* **15**, (1889) 503) bei einem von SKRAUP nach der Methode von HOFMANN erhaltenen Prod. dünne Nadeln, teils von c {001}, a {100} und r $\{10\bar{1}\}$, teils von c {001}, r $\{10\bar{1}\}$ und ϱ $\{20\bar{1}\}$ ohne Endflächen. Nach RIES beim langsamen Erkalten h. wss. Lsgg. dieselben Formen wie nach TOPSÖE. (011):(001) = *53° 52', (110):(100) = *57° 59½', $(10\bar{1})$:(100) = 58° 8', (101):(100) = 41° 16', (100):(001) = *75° 37', $(20\bar{1})$:$(10\bar{1})$ = 23° 37', (011):(101) = 60° 51', (111):(110) = 29° 30', $(11\bar{1})$:(110) = 33° 43', (001):(110) = 82° 26' (111):(101) = 43° 0', $(11\bar{1})$:$(10\bar{1})$ = 50° 10', (111):(100) = 56° 53', (011):(100) = 81° 29', $(11\bar{1})$:(100) = 69° 59', $(\bar{1}01)$:(001) = 46° 35'. RIES. [Auch TOPSÖE, HJORTDAHL und LIPPITSCH maßen die Winkel.] Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach {001}, TOPSÖE; weniger vollkommene nach {100}, sehr deutliche nach $\{\bar{1}11\}$. RIES. Negative Doppelbrechung. Achsenebene senkrecht zu {010}. Die erste Mittellinie, annähernd senkrecht auf c {001}, bildet für Gelb (Na) mit der Normalen zu {001} einen Winkel von ungefähr 5½° im spitzen Winkel der Normalen zu {001} und {101}. Horizontale Dispersion gering. 2 E = 56° 47' (Li), 57° 14' (Na), ungefähr 57° 20' (Tl). RIES. Abbildungen bei P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 496), nach dem die kristallographischen Angaben gebracht sind. — Eine zweite Modifikation konnte zwischen 0° und dem Schmp. nicht erhalten werden. A. RIES (*Z. Kryst.* **39**, (1904) 52). — Schmp. 214°. SKRAUP u. WIEGMANN. Zll. in A. und h. W.; völlig unl. in Aether. MENDIUS.

		ANDERSON.		MENDIUS.	HOFMANN.	
C	13.58	13.27		13.48		
N	5.29			5.17		
H	3.73	3.88		3.91		
Pt	37.23	37.56	37.21		37.26	37.12
Cl	40.17			40.52		
$2(C_3H_7)NH_2.HCl,PtCl_4$	100.00					

HOFMANN (*Ber.* **15**, (1882) 769).

β) *Mit Iso-Propyl.* — Goldglänzende Schuppen, A. SIERSCH (*Ann.* **148**, (1868) 264); zusammengesetzte schmale Blätter, SKRAUP u. WIEGMANN (*a. a. O.*, 112); gelbe flache Nadeln. J. TAFEL (*Ber.* **19**, (1886) 1927). — Nach HJORTDAHL gelblich rote kleine Kristalle, rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.8204 : 1 : 0.6136. a {100}, b 010}, p {140}, o {111}, ω {322}. Nach RIES (*a. a. O.*, 329) (von LE BEL dargestellt) aus dünnen monoklinen, beim Erwärmen auf 32° plötzlich verschwindenden Zwillingslamellen zusammengesetzte pseudorhombische Kristalle von D. 2.229, oberhalb 32° normal rhombisch. Bei dieser Umwandlung vergrößert sich nach STEINMETZ (*Z. physik. Chem.* **52**, (1905) 460) das Vol. um 0.04%. Daraus ergibt sich für die über 32° stabile rhombische Modifikation die D. 2.228, also innerhalb der Fehlergrenze dieselbe wie für die pseudorhombische Modifikation. Es müssen daher die Messungen der pseudorhombischen Gebilde auf monokline Elemente (nach RIES a : b : c = 1.2207 : 1 : 0.7460, β = 90° 0') zurückgeführt werden, und man erhält für die Formen der beobachteten pseudorhombischen Modifikation b {010}, a {100}, m {430}, y {232}, o {111}, c {001}. Sehr schmal wurden noch beobachtet x {212} und p {210}. Die Kristalle sind pseudohexagonal, indem einerseits y und m, andererseits o und p je eine pseudohexagonale Bipyramide mit der Basis b bilden. (100) : (430) = 42° 22½', (100) : (210) = 31° 28', (232) : $(2\bar{3}2)$ = 87° 22', (111) : $(1\bar{1}1)$ = *64° 58', (111) : $(\bar{1}11)$ = 44° 26', (212) : $(2\bar{1}2)$ = 35° 18', (001) : (232) = 51° 55', (001) : (111) = 44° 1', (001) : (212) = 35° 33', (100) : (232) = 67° 47', (100) : (111) = *63° 54', (100) : (212) = 60° 9'. RIES. [Auch HJORTDAHL maß einige Winkel.] Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach b {010}, vollkommene nach a {100}, deutliche nach {111}. A. RIES (*Z. Kryst.* **39**, (1904) 55). Negative Doppel-

brechung. Achsenebene senkrecht zu b {010}. Die zweite Mittellinie liegt in b {010} und bildet mit der Vertikalachse 19½°. Nach der Umwandlung in die rhombische Modifikation ist die Ebene der optischen Achsen a {100}, deren Normale die zweite Mittellinie, und der Achsenwinkel kleiner als vorher. Bei weiterer Temp.-Steigerung nimmt der Achsenwinkel langsam und stetig ab. RIES. Nach GROTH (*a. a. O.*, 497). — Schmp. 227° bis 228°. SKRAUP u. WIEGMANN. Wl. in W. und Alkohol. SIERSCH. — Gef. 38.0% Pt (ber. 38.1), SIERSCH; 36.94 (ber. 36.87), TAFEL; 37.27 (ber. 37.16). A. W. HOFMANN (*Ber.* **15**, (1882) 768).

γ) Mit Propylamin von fraglicher Konstitution. — Aus den Bestandteilen. Man wäscht mit gewöhnlichem A. und trocknet bei 100°. — Orangegelbe kleine kristallinische Körner. — Gef. 5.98% N, 37.54 Pt (ber. 5.27, 37.22). E. DUVILLIER u. A. BUISINE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **23**, (1881) 304).

2. *Mit Dipropylaminchlorhydrat.* $2(C_3H_7)_2NH.HCl,PtCl_4$. *α) Mit Normal-Propyl.* — D.[15] 1.704. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.908 : 1 : 0.993; β = 89° 11′. J. A. LE BEL (*Compt. rend.* **125**, (1897) 351). Nach GROTH (*a. a. O.*, 510): a : b : c = 1.1164 : 1 : 2.5246; β = 90° 14½′. A. RIES (*Z. Kryst.* **36**, (1902) 337). Meist spitze rhombische Tafeln mit vorherrschenden d {101} und q {011}, untergeordneten r {10$\bar{1}$}, o {11$\bar{2}$}, ω {121}, s {12$\bar{3}$} und seltener c {001} und t {013}. Häufig Zwillinge nach d {101}. (101) : (10$\bar{1}$) = 47° 38′, (011) : (0$\bar{1}$1) = *136° 47′, ($\bar{1}$01) : (121) = *63° 46′, (10$\bar{1}$) : (11$\bar{2}$) = 42° 59′, (10$\bar{1}$) : (12$\bar{3}$) = 58° 32′, ($\bar{1}$01) : (011) = 81° 28′, (101) : (011) = *81° 22′, (011) : ($\bar{1}$23) = 23° 0′, (011) : ($\bar{1}$12) = 38° 27′, (11$\bar{2}$) : (1$\bar{1}\bar{2}$) = 80° 5′. RIES. [Auch LE BEL maß die Winkel.] Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach d {101}, unvollkommene nach q {011}. Optische Achsenebene parallel b {010}; erste Mittellinie fast senkrecht auf d {101}; 2E (gemessen in α-Monobromnaphthalin bei 20°) = 74° 14½′ (Li), 75° 4½′ (Na), 75° 25′ (Tl). RIES. — Beim Erhitzen von Spaltungsblättchen nach d {101} auf 89° entsteht eine andere optisch zweiachsige Modifikation, kenntlich am plötzlichen Sinken der Doppelbrechung. Sie ändert sich bei weiterem Erhitzen, bis die Kristalle bei 175° unter Zers. schm., nicht mehr. A. RIES (*Z. Kryst.* **39**, (1904) 58 [II]).

β) Mit Iso-Propyl. — Rotgelbe große Tafeln. SIERSCH (*a. a. O.*, 265). — D.[15] 1.834. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.326 : 1 : 1.559. β = 99° 46′. Tafelförmige Kristalle der Kombination c {001}, q {012}, ω {11$\bar{1}$}, m {110}, d {201}, χ {$\bar{1}$16}. (012) : (001) = *37° 32′, ($\bar{1}$11) : (001) = *67° 25′, (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = *95° 0′, (110) : (001) = 84° 16′, (201) : (001) = 58° 47′, ($\bar{1}$16) : (001) = etwa 20°. LE BEL. S. a. RIES (*Z. Kryst.* **36**, (1902) 340). Nach GROTH (*a. a. O.*, 513). — Ll. in A. und W., wl. in einem Gemisch von A. und Ae. — Gef. 32.16% Pt (ber. 32.2). SIERSCH.

γ) Mit Normal- und Iso-Propyl. $2(C_3H_7n.)(C_3H_7i.)NH.HCl,PtCl_4$. — Zwei Modifikationen, von denen die erste aus alkoh. Lsg. bei 4° bis 5°, die zweite aus wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. entsteht. A. RIES (*Z. Kryst.* **36**, (1902) 341 [I]; II). — Erste Modifikation: Monoklin prismatisch. Prismen m {110} mit den Endflächen r {10$\bar{1}$} und d {101}. Verwandelt sich bei gewöhnlicher Temp. sofort in eine heller gefärbte Modifikation (die zweite?). (110) : (1$\bar{1}$0) = 93° 18′, (110) : (10$\bar{1}$) = 67° 42′. Vollkommene Spaltbarkeit nach m {110}. RIES. — Zweite Modifikation: D.[15] 1.790. LE BEL (*a. a. O.*) und bei P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 512). Monoklin prismatisch. a : b : c = 2.5693 : 1 : 1.9155. RIES. Beobachtete Formen c {001}, o {111}, ω {11$\bar{1}$}, ξ {31$\bar{1}$}, χ {311}, n {210}, a {100}, r {10$\bar{1}$}. LE BEL; RIES. (100) : (001) = *82° 12′, (001) : ($\bar{1}$01) = 39° 14′, (001) : (111) = *61° 36′, (111) : (11$\bar{1}$) = 52° 22′, (11$\bar{1}$) : (00$\bar{1}$) = 66° 5′, (001) : (311) = 65° 40′, (100) : (311) = 42° 9′, (311) : (111) = 25° 42′, (111) : ($\bar{1}$11) = 37° 52′, (11$\bar{1}$) : (31$\bar{1}$) = 28° 36′, (11$\bar{1}$) : (100) = 74° 29′, (111) : (100) = *67° 38′, (111) : (210) = 28° 25′, (10$\bar{1}$) : (31$\bar{1}$) = 49° 41′. RIES. [Auch LE BEL maß die Winkel.] Vollkommene Spaltbarkeit nach c {001}. Optische Achsenebene b {010}. RIES. Nach GROTH.

3. *Mit Tripropylaminchlorhydrat.* $2(C_3H_7)_3N.HCl,PtCl_4$. — Parallelogrammförmige Tafeln. H. MALBOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **13**, (1888) 482). Auch dargestellt von LE BEL bei RIES (I, 355). Zwei Modifikationen, von denen die zweite aus w. wss. Lsg. über 30° erhalten wird. — Erste Modifikation: D. 1.649. Triklin pinakoidal. a : b : c = 1.1753 : 1 : 0.9461. α = 86° 35′, β = 94° 46½′, γ = 83° 54′. Aus Methylalkohol Kristalle der Kombination b {010}, a {100}, c {001}, m {1$\bar{1}$0}, μ {$\bar{1}$10}, q {011}, o {112}, ω {$\bar{1}$12}. (100) : (110) = 47° 16′, (110) : (010) = 48° 52′, (010) : ($\bar{1}$10) = 42° 44′, (1$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}$0) = *88° 30′, (1$\bar{1}$0) : (001) = *83° 48′, (001) : ($\bar{1}$12) = 33° 50′,

(001) : (112) = *29° 24′, (001) : (110) = *89° 29′, (0$\bar{1}$0) : (001) = 85° 21′, (112) : (010) = *74° 56′, (1$\bar{1}$0) : (112) = 83° 54 1/2′, (112) : (011) = 29° 13′, (100) : (112) = 65° 51′, (112) : ($\bar{1}$12) = 44° 12′. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach a {100} und b {010}, deutliche nach ω {$\bar{1}$12}. RIES (I, 355; II, 66). — Zweite Modifikation: D. 1.568. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.4829 : 1 : 0.4388. Die stark diamantglänzenden Kristalle werden nach dem Herausnehmen aus der Mutterlauge bald, spätestens in einigen Tagen, trübe. Sie gleichen hexagonalen Bipyramiden und zeigen die Formen o {111}, χ {031}, untergeordnet x {331}. (111) : (11$\bar{1}$) = *89° 29′, (111) : (1$\bar{1}$1) = 36° 8′, (031) : (03$\bar{1}$) = *74° 27′, (111) : (331) = 26° 22 1/2′, (031) : (111) = 47° 50′. Vollkommene Spaltbarkeit nach b {010}. RIES (I, 356). Nach GROTH (*a. a. O.*, 522). — Eine dritte, tetragonale, optisch positive Modifikation und die Umwandlungserscheinungen erwähnt und beschreibt RIES (II). — Gef. 28.25% Pt (ber. 28.32). MALBOT.

4. *Mit Tetrapropylammoniumchlorid.* $2(C_3H_7)_4NCl,PtCl_4$. — Sechs kristallographische Modifikationen. — Erste Modifikation: Stabil bei gewöhnlicher Temp. D. 1.515. Triklin pinakoidal. a : b : c = 1.0095 : 1 : 1.0198. α = 93° 4′, β = 90° 16′, γ = 79° 18′. Beobachtete Formen o {111}, s {11$\bar{1}$}, ω }1$\bar{1}$1}, x {1$\bar{1}\bar{1}$}, μ {1$\bar{1}$0}, m {110}, a {100}, b {010}, c {001}. (111) : (1$\bar{1}$1) = 71° 56′, (111) : ($\bar{1}$11) = 69° 17′, (1$\bar{1}\bar{1}$) : (11$\bar{1}$) = 71° 22′, ($\bar{1}\bar{1}$1) : (11$\bar{1}$) = 72° 21′, (1$\bar{1}$0) : (100) = *39° 55′, (100) : (110) = 50° 44′, (010) : ($\bar{1}$10) = 39° 22′, (110) : ($\bar{1}$10) = *89° 21′, (001) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 54° 11′, (001) : (111) = 51° 25′, (111) : (110) = 36° 24′, (100) : (001) = 90° 16′, (100) : (010) = 100° 42′, ($\bar{1}$11) : (001) = *59° 30′, (001) : ($\bar{1}$11) = 56° 12′, (1$\bar{1}\bar{1}$) : (1$\bar{1}$0) = 31° 28′, (1$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}$1) = *32° 42 1/2′, (001) : (110) = *87° 49′, (111) : ($\bar{1}$10) = 88° 10′, (100) : (1$\bar{1}$1) = 48° 49′, (1$\bar{1}$1) : (0$\bar{1}$0) = 50° 24′. Vollkommene Spaltbarkeit nach o {111} und s {11$\bar{1}$}. Ebene der optischen Achsen nahe b {010}, eine Kante fast senkrecht zu a {100}; Auslöschung auf s {11$\bar{1}$} ungefähr parallel der Kante s : o. RIES (II, 69; I, 362; *Z. Kryst.* **49**, (1911) 567 [III]). — Zweite Modifikation: Bildet sich unterhalb mittlerer Temp. und ist nur mkr. nachweisbar. Monoklin domatisch. RIES (III). — Dritte Modifikation: Stabil zwischen etwa 30° und 117°. $D.^{17}$ 1.49. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.7771 : 1 : 1.7820. Die in der Lsg. rot aussehenden Kristalle werden nach dem Herausnehmen in wenigen Minuten durch Umwandlung in die erste Modifikation undurchsichtig und rotgelb, behalten aber ihren Glanz. Beobachtete Formen c {001}, b {010}, o {111}, s {112}, m {110}, d {102}, t {104}, a {100}. Bei anderen Kristallen sind c {001} und b {010} gleich stark entwickelt, sodaß sie prismatischen Habitus erlangen. (100) : (102) = 41° 10′, (001) : (102) = *48° 56′, (001) : (111) = *71° 1′, (111) : (1$\bar{1}$1) = 70° 20′, (001) : (104) = 20° 43′, (001) : (112) = 55° 22′, (112) : (1$\bar{1}$2) = 60° 32′, (110) : (1$\bar{1}$0) = 75° 45′. Vollkommene Spaltbarkeit nach c {001}. RIES (I, II, III). — Vierte Modifikation: Labil bei gewöhnlicher, stabiler bei mittlerer Temp. Pseudoregulär (-tetraedrisch-pentagondodekaedrisch). RIES (III). — Fünfte Modifikation: Stabil von etwa 85° aufwärts. Regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch. RIES (III). — Sechste Modifikation: Spaltungsblättchen der ersten Modifikation zeigen bei 108° Umwandlung in ein faseriges Aggregat dieser schwächer doppelbrechenden Modifikation, aus der bei gewöhnlicher Temp. wieder die erste zu entstehen scheint. Auch frisch aus der Lsg. genommene rhombische Kristalle liefern bei 117° diese Modifikation, über deren Kristallsystem nichts näheres bekannt ist. RIES (I, II, III). — Die Angabe, daß sich bei 201° noch eine optisch isotrope Modifikation bilde (RIES (I, II), beruht auf einem Irrtum. RIES (III). [Die Angaben bei RIES (I, II) nach GROTH (*a. a. O.*, 530)]. — Schmp. 198° bis 199°. RIES (III).

a[5]) *Mit Methylpropylaminen.* 1. *Mit Dimethylaminchlorhydrat und Dipropylaminchlorhydrat.* $(CH_3)_2NH.HCl,(C_3H_7)_2NH.HCl.PtCl_4$. — $D.^{15}$ 1.98. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 1.215 : 1 : 0.683 (bzw. 0.563 : 1 : 0.824). (101) : (100) = 60° 37′, (110) : (100) = 50° 30′. LE BEL. Nach GROTH (*a. a. O.*, 508).

2. *Mit Monomethylmonopropylaminchlorhydrat.* $2(CH_3)(C_3H_7)NH.HCl,PtCl_4$. α) *Mit Normal-Propyl.* — Aus konz. Lsgg. sofort gelbe Nädelchen, aus verd.

nach längerer Zeit rote stärkere Nadeln. R. STÖRMER u. V. VON LEPEL (*Ber.* 29, (1896) 2113). D.[15] 1.968. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 1.1918 : 1 : 0.6817 (nach LE BEL 0.572 : 1 : 0.839). Kombination a{100}, d{101}, m{110}, in einigen Kristallen Zwillinge nach d{101}. (101) : (100) = *60° 14', (110) : (100) = *50° 0'. Vollkommene Spaltbarkeit nach {100}. Dargestellt und gemessen von J. A. LE BEL (*Compt. rend.* 125, (1897) 351; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 64), in anderer Stellung berechnet von A. RIES (*Z. Kryst.* **36**, (1902) 333). GROTH (*a. a. O.*, 508). Schm. bei 200° unter Zers. Ll. in W., wl. in h. A. — Gef. 35.01% Pt (ber. 35.01). STÖRMER u. VON LEPEL.

β) *Mit Iso-Propyl.* — D.[15] 1.94. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.8722 : 1 : 0.8243. Unvollkommen ausgebildete Kristalle (vielleicht Zwillinge?) der Kombination c{010}, q{011}, s{023}, o{111}, x{223}, r{201}, d{101}. (001) : (101) = *43° 23', (001) : (201) = 62° 11', (001) : (011) = *39° 30', (001) : (111) = 51° 22', (111) : (1$\bar{1}$1) = 61° 32', (001) : (223) = 40° 3', (001) : (023) = 28° 42'. Doppelbrechung fast Null. LE BEL; auch bei RIES (*a. a. O.*, 336). Nach GROTH.

3. *Mit Dimethylaminchlorhydrat und Dimethylmonopropylaminchlorhydrat.* $(CH_3)_2NH.HCl,(CH_3)_2(C_3H_7)N.HCl,PtCl_4$. — Von LE BEL dargestellt. — D. 2.044. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.0504 : 1 : 0.9909; β = 95° 37'. Tafeln nach a{100} mit den Randflächen o{111}, ω{11$\bar{1}$} und c{001}. (111) : (1$\bar{1}$1) = *68° 48', (111) : (100) = *53° 23', (111) : ($\bar{1}$11) = *67° 44', (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 74° 15', (111) : (001) = 51° 14', ($\bar{1}$11) : (001) = 56° 24'. Sehr deutliche Spaltbarkeit nach o{111}. Ebene der optischen Achsen b{010}, durch a{100} ein Achsenbild sichtbar. Rötlichgelb. RIES (*a. a. O.*, 349). Nach GROTH (*a. a. O.*, 518).

4. *Mit Monomethyldipropylaminchlorhydrat.* $2(CH_3)(C_3H_7)_2N.HCl,PtCl_4$. α) *Mit Normal-Propyl.* — Aus W. orangerote 2 cm lange Nadeln. M. PASSON (*Ber.* 24, (1891) 1680). — Von LE BEL [bei RIES (*a. a. O.*, 354)] erhaltene sehr schöne große Kristalle haben D. 1.737 und sind ditetragonal bipyramidal. a : c = 1 : 1.09190. Kombination von a{100}, d{101}, c{001}, i{112}, m{110}, zuweilen sehr schmal n{210}. Bei schneller Kristallisation langprismatische Kristalle von nur a{100} und d{101}. (001) : (101) = 42° 32', (101) : (112) = 28° 33', (001) : (112) = *33° 1', (112) : (1$\bar{1}$2) = 45° 18½' (100) : (120) = 63° 31'. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach a{100}. Nicht starke positive Doppelbrechung. Blutrot mit lebhaftem Pleochroismus: α hellgelb, c dunkelrot. Starker Diamantglanz. RIES. Nach GROTH (*a. a. O.*, 521). — Schm. noch nicht bei 200°. — Gef. 30.42% Pt (ber. 30.41). PASSON.

β) *Mit Iso-Propyl.* — Von LE BEL dargestellt. — D. 1.832. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.7393 : 1 : 1.1388. Rötlich trübe Kriställchen der Kombination m{110}, o{111}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *72° 57', (111) : ($\bar{1}$11) = *90° 56', (111) : (1$\bar{1}$1) = 63° 41', (111) : (110) = 27° 27'. Vollkommene Spaltbarkeit nach m{110}. D. 1.832. RIES. Nach GROTH (*a. a. O.*, 522).

$2(CH_3)_2NH.HCl,PtCl_4$ verbindet sich zu gleichen Mol. mit $2(C_3H_7)_2NH.HCl,PtCl_4$ und mit $2(CH_3)(C_3H_7)NH.HCl,PtCl_4$. J. A. LE BEL (*Bull. soc. chim.* [3] 5, (1891) 723).

5. *Mit Trimethylmonopropylammoniumchlorid.* $2(CH_3)_3(C_3H_7)NCl,PtCl_4$. α) *Mit Normal-Propyl.* — Man löst das Amin in mit einigen Tropfen HCl versetztem W., fällt mit $PtCl_4$, krist. aus schwach salzsaurem W. um und läßt in der Leere über H_2SO_4 bis zum konstanten Gew. stehen. T. LANGELI (*Gazz. chim. ital.* 16, (1886) 386). — Gelber kristallinischer Nd. LANGELI. — Vier Modifikationen: Eine pseudosymmetrische(-hexakistetraedrische) durch Abkühlung der dritten Modifikation auf etwa —180°. Von ihr gehen Spaltblättchen nach {111} bei steigender Temp. schnell in eine zweite reguläre, höchst wahrscheinlich hexakistetraedrische Modifikation über. Die dritte pseudosymmetrische (-hexakisoktaedrische) Modifikation der D. 1.821 (LE BEL) wird aus W. durch Verdunsten über H_2SO_4 bei 12° erhalten, zeigt vollkommene Spaltbarkeit nach sämtlichen Pseudooktaederflächen und geht bei etwa 17° in die vierte reguläre, hexakisoktaedrische Modifikation von vollkommener Spaltbarkeit nach {111} über, die auch durch Abkühlen der h. wss. Lsg. erhalten wird. A. RIES (*Z. Kryst.* **49**, (1911) 524). — Zers. sich bei etwa 252°. RIES.

	Berechnet	Langeli. Gefunden	
C	23.54	23.58	
H	5.23	5.43	
Pt	31.80		31.79

β) Mit Iso-Propyl.— Granatrote lange wasserhaltige Prismen, die im Exsikkator blaß werden und sich zers. Zur Analyse im Trockenschrank getrocknet. H. u. A. Malbot (*Bull. soc. chim.* [37] 7, (1892) 137). — Zwei Modifikationen: Die erste reguläre, dyakisdodekaedrische der D.[16] 1.871 wird aus wss. Lsg. durch freiwilliges Verdunsten oder über H_2SO_4 in einfach brechenden Oktaedern von vollkommener Spaltbarkeit nach {111} erhalten. Wandelt sich bei 11° und schneller bei noch höheren Tempp. in die zweite rhombische (hexagonal berechnete) um. a:c = 1:1.2936. Von Le Bel dargestellte Kristalle der zweiten Modifikation besitzen die Form eines hexagonalen Prismas mit aufgesetzter Bipyramide gleicher Stellung und haben D. 1.74 (Le Bel). $(10\bar{1}0):(10\bar{1}1) = {}^*33°48' \pm 12'$, $(10\bar{1}1):(01\bar{1}1) = 48°56'$. Ries (*a. a. O.*, 526). — Schmp. 237°. Ries. — Gef. 31.94% Pt (ber. 32.19). Malbot.

6. *Mit Dimethyldipropylammoniumchlorid.* $2(CH_3)_2(C_3H_7)_2NCl,PtCl_4$. — Zwei Modifikationen, von denen die zweite durch Erhitzen der ersten auf 224° gebildet wird und beim Abkühlen wieder in die erste übergeht. — Erste Modifikation: Tetragonal, skalenoedrisch. a:c = 1:1.0470. D. (nach Le Bel) 1.745. Beobachtete Formen c{001}, o{111}, ω{1$\bar{1}$1}, d{101}, m{110}, a{100}. Die Ausbildung sämtlicher Kristalle, die aus h. verd. HCl gewonnen werden, ist stets monoklin domatisch. (001):(111) = *55°58', (111):(1$\bar{1}$1) = 71°45', (100):(111) = 54°5 ± 10', (001):(101) = 46°21'. Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaeder o{111}. Optisch vollkommen einachsig. Positive Doppelbrechung. — Zweite Modifikation: Regulär, hexakistetraedrisch. — Wird bei 245° zers., bei 250° unter gleichzeitigem Schmelzen. Ries (*a. a. O.*, 547).

7. *Mit Monomethyltripropylammoniumchlorid.* $2(CH_3)(C_3H_7)_3NCl,PtCl_4$. — Fünf Modifikationen. Die erste entsteht aus w. W. von 60° abwärts und aus W. bei gewöhnlicher Temp. Die zweite wird aus W. zwischen 100° und 60° erhalten und bleibt auch außerhalb der w. Lsg. bei gewöhnlicher Temp., wahrscheinlich infolge von Unterkühlung, stabil. Die dritte bildet sich bei Mikrokristallisationen neben der zweiten, aus h. W. zwischen 60° und 70° nur schwierig; die vierte beim Erwärmen der dritten auf 112° bis 115° die fünfte beim Erwärmen der ersten auf 197°. [Näheres über die Umwandlungserscheinungen im Original.] — Erste Modifikation; Pseudosymmetrisch (-dyakisdodekaedrisch). D.[17] 1.647. Aus w. W. von vorwiegend oktaedrischem Habitus, mit untergeordnet ausgebildetem Pseudohexaeder, beim freiwilligen Verdunsten öfter große Kristalle von hexaedrischem Habitus mit breit ausgebildetem Pseudopentagondodekaeder {201} und sehr kleinem Pseudooktaeder. Die Kristalle sind teils undurchsichtig, teils löschen sie nicht oder undulös aus. (100):(001) = 90°2', ($\bar{1}$00):(001) = 90°1', (100):(010) = 89°43' (58'), (100):(0$\bar{1}$0) = 90°11' (4'), (0$\bar{1}$0):(001) = 90°55' (24'), (010):(001) = 88°39' (54'). Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaeder. — Zweite Modifikation: Regulär, dyakisdodekaedrisch. D. 1.642 Von vorwiegend oktaedrischem oder rhombendodekaedrischem Habitus. An den oktaedrischen Individuen ist {111} entweder ausschließlich oder neben untergeordnetem {100} vorhanden. Öfter tritt, besonders bei B. aus h. Lsg. infolge langsamer Abkühlung, {201} hinzu. Bei Mikrokristallisationen entstehen daneben viele Kriställchen mit rhombendodekaedrischem Habitus, meist prismatisch nach {110} verlängert und zu Drillingen nach {011} vereinigt, untergeordnet o{111} und auch {201}. — Dritte Modifikation: Pseudoregulär (-hexakistetraedrisch). D. 1.635. Lebhaft doppelbrechende Kriställchen von

tetraedrischem oder oktaedrischem Habitus; aus h. W. kleine sandartige Aggregate. Spaltbarkeit wahrscheinlich nach dem Pseudooktaeder. Optisch zweiachsig; Achsenwinkel sehr klein. — Vierte Modifikation: Regulär, hexakistetraedrisch. — Fünfte Modifikation: Regulär, hexakisoktaedrisch. RIES (*a. a. O.*, 551). S. a. die Angaben von RIES bei P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 481). — Schmp. 220°. RIES.

a[6]) *Mit Aethylpropylaminen.* 1. *Mit Monoaethylmonopropylaminchlorhydrat.* $2(C_2H_5)(C_3H_7)NH.HCl,PtCl_4$. α) *Mit Normal-Propyl.* — Orangegelbe Nadeln. E. COMANDUCCI u. M. ARENA (*Giorn. Farm. Chim.* **56**, 385; *C.-B.* **1907** II, 1397). D.[15] 1.89. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 1.3287 : 1 : 0.7080 (bzw. 0.531 : 1 : 0.752). Kombination m{110}, a{100}. d{101}. (101) : (1̄01) = 56°4′, (101) : (100) = *61°58′, (110) : (100) = *53°2′, (101) : (110) = 73°35′. Deutliche Spaltbarkeit nach a{100} und m{110}. J. A. LE BEL (*Compt. rend.* **125**, (1897) 351); auch bei A. RIES (*Z. Kryst.* **36**, (1902) 336 [I]). Nach GROTH (*a. a. O.*, 509). S. a. RIES (*Z. Kryst.* **39**, (1904) 57). Schmp. 198° bis 199°. COMANDUCCI u. ARENA.

β) *Mit Iso-Propyl.* — Beim Eindampfen der Lsg. rotgelbe Nädelchen. A. SCHUFTAN (*Ber.* **27**, (1874) 1010). D.[15] 1.885. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.359 : 1 : 2.031; β = 96° 23′ (bzw. 83° 37′). Hellgelbe Kristalle der Kombination c{001}, s{013}, ω{11̄1}, χ{112}, r{101̄}. (001) : (1̄11) = 71°36′, (001) : (112) = *49°10′, (001) : (1̄01) = *60°41′, (101̄) : (111̄) = 49°49′, (112) : (11̄2) = 74°40′, (001) : (013) = 33°45′. LE BEL; auch bei RIES (*Z. Kryst.* **39**, (1904) 57 [II]). — Schmp. 180°. Ll. in W. — Gef. 20.40 % C, 4.90 H, 33.33 Pt (ber. 20.56, 4.79, 33.33). SCHUFTAN.

Ein sehr bemerkenswertes Doppelsalz besteht aus 1 Mol. $2C_2H_5NH_2.HCl,PtCl_4$ und 3 Mol. $2(C_2H_5)(C_3H_7)NH.HCl,PtCl_4$, wonach das Kristallmolekül der einzelnen Salze mindestens 4 Mol. $PtCl_4$ enthalten müßte. J. A. LE BEL (*Bull. soc. chim.* [3] **5**, (1891) 723).

2. *Mit Diaethylmonopropylaminchlorhydrat.* $2(C_2H_5)_2(C_3H_7)N.HCl,PtCl_4$. — Von LE BEL dargestellt. RIES (I, 353). — D. 1.805. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.7612 : 1 : 0.5201; β = 102° 31′. Beobachtete Formen m{110}, c{001}, r{201̄}, ω{11̄1}, q{011}, b{010}, o{111} [selten]. Langprismatische Kristalle. Von den Endflächen herrschen (001) und (2̄01) vor; auch (1̄11) bisweilen groß ausgebildet. (001) : (2̄01) = 62°12′, (201̄) : (110) = 52°16′, (201̄) : (11̄1̄) = 34°12′, (110) : (101) = *79°59′, (001) : (1̄11) = 44°32′, (110) : (11̄0) = *73°14′, (11̄1̄) : (111̄) = 50°12′, (001) : (011) = *26°55′, (011) : (1̄11) = 33°59′, (001) : (111) = 35°26′, (011) : (111) = 28°32′. Vollkommene Spaltbarkeit nach m{110}, ziemlich vollkommene nach c{001}. Negative Doppelbrechung. Optische Achsenebene b{010}. Die erste Mittellinie bildet etwa 31° im stumpfen Winkel β; auf {001} steht die eine der optischen Achsen annähernd senkrecht. 2 E = etwa 85°. Dispersion sehr stark, $\varrho < v$. RIES. Nach GROTH (*a. a. O.*, 521).

3. *Mit Monoaethyldipropylaminchlorhydrat.* $2(C_2H_5)(C_3H_7)_2N.HCl,PtCl_4$. — Von LE BEL dargestellt. RIES (I, 355). — Orangegelbe Kristalle. COMANDUCCI u. ARENA. D. 1.726. Ditetragonal bipyramidal. a : c = 1 : 0.9094. Prismen a{100} mit o{111} oder Kombination derselben Formen mit i{112} und d{101}. (100) : (101) = 47°41′, (101) : (111) = 34°2′, (112) : (111) = 19°23′, (112) : (101) = 28°19′, (112) : (11̄2) = *44°58′, (112) : (1̄1̄2) = 65°32′. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach a{100}. Nicht starke positive Doppelbrechung. Blutrot mit sehr schwachem Pleochroismus: 𝔠 dunkelrot, 𝔞 etwas heller und gelblich. Lebhafter Diamantglanz. RIES. Nach GROTH (*a. a. O.*, 522). Wandelt sich bei 107° in eine zweite Modifikation um. Rückumwandlung beim Abkühlen zwischen 78° und 88°. RIES. — Schmp. 175°. COMANDUCCI u. ARENA. — Ll. in W., unl. in Ae.-A. — Gef. 29.14 % Pt (ber. 29.14). M. PASSON (*Ber.* **24**, (1891) 1681).

$2(C_2H_5)_3N.HCl,PtCl_4$ und $2(C_3H_7)_3N\,HCl,PtCl_4$ verbinden sich zu gleichen Mol. miteinander. J. A. LE BEL (*Bull. soc. chim.* [3] **5**, (1891) 723).

4. *Mit Triaethylmonopropylammoniumchlorid.* $2(C_2H_5)_3(C_3H_7)NCl,PtCl_4$ — Aus der konz. wss. Lsg. in dunkelorangeroten schönen harten Oktaedern.

O. Mendius (*Ann.* **121**, (1862) 138). Wurde auch von Le Bel erhalten. A. Ries (*Z. Kryst.* **49**, (1911) 549 [III]). — Zwei Modifikationen. — Erste Modifikation: Monoklin prismatisch, zum Teil pseudosymmetrisch. a:b:c = 0.9774:1:0.9450; β = 91° 21′. D. 1.710. Ries; Le Bel. Beobachtete Formen o{111}, ω{11$\bar{1}$}, c{001}, a{100}, wovon die letzten beiden untergeordnet; stets Zwillinge nach {110}, außerdem mit Zwillingslamellen nach {011} und {101} bzw. {$\bar{1}$01}. Die Flächen der aus der Lsg. entnommenen Kristalle sind glatt und einheitlich spiegelnd, werden aber bei gewöhnlicher Temp. uneben und höckerig, wohl infolge eines allmählichen Ueberganges in mimetische Gebilde. (001):($\bar{1}$11) = *54° 8′, (001):(111) = *52° 53′, (111):(1$\bar{1}$1) = *67° 45′, (111):(11$\bar{1}$) = 72° 54′, (111):($\bar{1}$11) = 70° 14′, (100):(111) = 54° 15′, (100):(11$\bar{1}$) = 55° 32′. Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach o{111} und ω{11$\bar{1}$}. Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Symmetrieebene. Die Kristalle werden beim Erhitzen auf 104° regulär und optisch isotrop, ohne daß im Verlaufe des Erwärmens eine B. von Lamellen aufträte. Die Doppelbrechung nimmt dabei bis Null ab. — Zweite Modifikation: Regulär, hexakistetraedrisch. Wurde infolge Unterkühlung einige Male aus h. Lsg. erhalten. Die Kristalle wandeln sich außerhalb der h. Lsg. sofort um, werden trübe und hellgelb. [Einzelheiten und Angaben über Mikrokristallisation im Original.] Ries. — Bei etwa 235° zersetzt. Ries. Zll. in W. und A., unl. in Ae. Mendius. — Gef. 28.42 u. 28.22 % Pt (ber. 28.28). Mendius.

5. *Mit Diaethyldipropylammoniumchlorid.* $2(C_2H_5)_2(C_3H_7)_2NCl,PtCl_4$. — Drei Modifikationen. — Erste Modifikation: Aus h. W. durch langsames Abkühlen oder aus wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. Monoklin prismatisch, pseudodyakisdodekaedrisch. a:b:c = 0.9883:1:0.9574; β = 91° 51′. Ries (III, 556). D.[16] 1.677. Ries; Le Bel bei Ries. Beobachtete Formen c{001}, a{100}, b{010}, o{111}, ω{$\bar{1}$11}, r{101}. Pseudooktaeder oder seltener auch Pseudokubooktaeder, mit stets vorherrschender oktaedrischer Form. Bisweilen ist auch r{101} ausgebildet, während ϱ{$\bar{1}$01} nie auftritt. Wohl verborgene mimetische Struktur. (001):(111) = *52° 56′, (001):($\bar{1}$11) = *54° 39′, ($\bar{1}$11):($\bar{1}\bar{1}$1) = *69° 58′, (111):(1$\bar{1}$1) = 68° 3′, (001):(100) = 88° 19′, (100):(111) = 54° 6′, ($\bar{1}$00):($\bar{1}$11) = 55° 42′, (001):(101) = 43° 19′. Vollkommene Spaltbarkeit nach o{111} und ω{$\bar{1}$11}. Optisch zweiachsig; die eine der optischen Achsen schief auf c{001}. — Zweite Modifikation: Beim Erhitzen der ersten auf 101°. Wandelt sich beim Abkühlen wieder in diese um. Regulär, dyakisdodekaedrisch. — Dritte Modifikation: Aus h. konz. wss. Lsg. Pseudohexakistetraedrisch. Pseudotetraeder, -triakistetraeder und -hexakistetraeder. Wandelt sich mit dem Wachsen der Kristalle bei weiterem Abkühlen schnell in die Formen der ersten Modifikation um. — [Ueber Mikrokristallisation s. das Original.] — Schm. unter schwacher Zers. bei 220°. Ries.

6. *Mit Monoaethyltripropylammoniumchlorid.* $2(C_2H_5)(C_3H_7)_3NCl,PtCl_4$. — Wurde von Ries (III, 563) und J. A. Le Bel [bei Ries] erhalten. — Sechs (bzw. [s. unten] acht) Modifikationen. — Erste Modifikation: Aus wss. Lsg. bei 10°. Pseudokubisch (-tetraedisch-pentagondodekaedrisch). Labile Kubooktaeder mit vollkommener Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaeder. — Zweite Modifikation: Durch freiwillige Verdunstung wss. Lsgg. bei 15° bis 10°. Triklin. a:b:c = 1.2837:1:1.4666; α = 90° 5′, β = 93° 20′, γ = 90° 12′. Ries. D.[17] 1.570. Ries; Le Bel. m{210}, μ{2$\bar{1}$0}, r{101}, ϱ{$\bar{1}$01}, c{001}, q{011}, $\varkappa${0$\bar{1}$1}, σ{01$\bar{2}$}, τ{01$\bar{4}$}, o{212}, p{2$\bar{1}$2}, ω{21$\bar{2}$}, π{2$\bar{1}\bar{2}$}, b{010}, a{100}, n{110}, ν{1$\bar{1}$0}. Kristalle etwas nach der c-Achse verlängert. [Abbildungen und Näheres im Original.] (001):($\bar{1}$01) = *50° 38′, (001):(101) = *46° 52′, (001):(011) = *55° 40′, (101):(011) = 67° 23′, ($\bar{1}$01):(011) = 69° 0′, (001):(014) = 20° 4′, (001):(012) = 36° 5′, ($\bar{1}$01):(2$\bar{1}\bar{2}$) = 26° 25′, (210):(2$\bar{1}$0) = 65° 6′, ($\bar{2}$10):($\bar{1}$01) = 51° 35′, (210):(101) = 49° 35′. — Dritte Modifikation: Aus w. salzsaurer Lsg. beim Abkühlen auf etwa 25° bis 30° und auf gewöhnliche Temp. Mimetisch pseudokubisch. D.[17] 1.571. Mimetische, aus vielen Lamellen nach c{001} und n{110} aufgebaute Täfelchen nach c{001}, stets mit Scheinflächen des Pseudooktaeders; auch a{100} öfter. (001):(111) = *55° 58′, (111):(1$\bar{1}$1) = 71° 42′. Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaeder. Optisch zweiachsig; Achsenwinkel klein; eine optische Achse fast genau senkrecht auf c{001}. — Vierte Modifikation: Stabil zwischen gewöhnlicher und mittlerer Temp. Regulär,

tetraedrisch-pentagondodekaedrisch. D.[17] 1.638. — Fünfte Modifikation: Durch Abkühlung h. salzsaurer Lsgg. Regulär, dyakisdodekaedrisch. Meist nur Oktaeder, zuweilen auch kleine Flächen von {201}. Vollkommene Spaltbarkeit nach {111}. — Sechste Modifikation: Stabil von 116° an aufwärts. Regulär, hexakistetraedrisch. — Die Umwandlungserscheinungen [Näheres s. im Original] lassen auf noch zwei weitere Modifikationen, eine pseudotetragonale und eine tetragonale, schließen. [Ueber Makro- und Mikrokristallisationsverhältnisse s. das Original.] — Schmp. 212°. Ries. S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 481).

a[7]) *Mit Methylaethylpropylaminen.* 1. *Mit Monomethylmonoaethylmonopropylaminchlorhydrat.* $2(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)N.HCl,PtCl_4$. — Von Le Bel dargestellt. A. Ries (*Z. Kryst.* **36**, (1902) 350). — D. 1.882. Ditetragonal bipyramidal. a : c = 1 : 0.9149. a {100}, d {101}, i {112}, letztere beide im Gleichgewicht, oder i vorherrschend. (112) : (1̄1̄2) = *65° 48′, (100) : (112) = 67° 25′. Deutliche Spaltbarkeit nach c {001}. Schwache positive Doppelbrechung. Rot, mit schwachem Pleochroismus: c dunkelrot, a heller gelblichrot. Ries. Nach Groth (*a. a. O.*, 521).

2. *Mit Monomethylmonoaethyl- und Dipropylaminchlorhydrat.* $(CH_3)(C_2H_5)NH.HCl,(C_3H_7)_2NH.HCl,PtCl_4$. — D.[15] 1.89. J. A. Le Bel (*Compt. rend.* **125**, (1897) 351). a : b : c = 1.256 : 1 : 0.701, Groth (*a. a. O.*, 473); 0.558 : 1 : 0.796. Le Bel.

3. *Mit Dimethylmonoaethylmonopropylammoniumchlorid.* $2(CH_3)_2(C_2H_5)(C_3H_7)NCl,PtCl_4$. — Zwei Modifikationen. — Erste Modifikation: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaedrisch). Durch langsames Verdunsten der wss. Lsg. über H_2SO_4 bei etwa 10° in Pseudooktaedern mit einzelnen Flächen des Pseudohexaeders; aus dem schwedischen Topfe durch langsame Abkühlung nur sternförmig gehäufte Aggregate kleiner Kriställchen. Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaeder. [Beobachtete Winkel und Einzelheiten im Original.] A. Ries (*Z. Kryst.* **49**, (1911) 540). D. 1.812. J. A. Le Bel bei Ries. — Zweite Modifikation: Regulär, hexakisoktaedrisch. Durch Erhitzen der ersten Modifikation auf 103°. Rückumwandlung bei 90°. — Zers.-Punkt 256°. — Gef. (in Kristallen der ersten Modifikation) 30.23 % Pt (ber. 30.27). Ries.

4. *Mit Monomethyldiaethylmonopropylammoniumchlorid.* $2(CH_3)(C_2H_5)_2(C_3H_7)NCl,PtCl_4$. — Es konnten, wie auch die Base dargestellt wurde, verschiedene chemisch isomere Verbb. nicht erhalten werden. — Drei kristallographische Modifikationen. — Erste Modifikation: Aus h. W. durch Abkühlung oder durch Verdunsten der wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. Monoklin prismatisch, pseudodyakisdodekaedrisch. a : b : c = 1.1233 : 1 : 1.4583; β = 90° 45 ½′. c {001}, r {101}, ϱ {1̄01}, q {011}, x {112}, y {1̄1̄2}. (001) : (101) = *51° 55′, (001) : (1̄01) = *52° 52′, (001) : (011) = 55° 33′, (1̄01) : (011) = 69° 53′, (101) : (011) = 69° 33′, (101) : (112) = 35° 50′, (001) : (112) = 44° 10′. Ziemlich spröde. Vollkommene Spaltbarkeit nach den Pseudooktaederflächen d, r und q. Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene; b ist zweite Mittellinie. — Zweite Modifikation: Aus h. stark konz. Lsg. in W. durch Abkühlen auf 88°, oder aus der vorigen Modifikation durch Erhitzen auf 78° bis 79°. Regulär, dyakisdodekaedrisch. Oktaeder, die sich nach Entnahme aus der Lsg. alsbald umwandeln. — Dritte Modifikation: Aus h. wss. Lsg. Pseudoregulär (-hexakistetraedrisch). Labile Tetraeder. [Angaben über Mikrokristallisation im Original.] — Längeres Erhitzen auf 250° zers. Ries (*a. a. O.*, 546).

5. *Mit Monomethylmonoaethyldipropylammoniumchlorid.* $2(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)_2NCl,PtCl_4$. — Drei Modifikationen. — Erste Modifikation: Pseudodyakisdodekaedrisch; bei gewöhnlicher Temp. labil in mkr. Formen. — Zweite Modifikation: Pseudosymmetrisch (-hexakistetraedrisch). D. 1.712 (Le Bel). Bei hohen oder gewöhnlichen Tempp. aus wss. Lsg. pseudosymmetrische, von Lamellen nach dem Pseudorhombendodekaeder durchsetzte Pseudooktaeder; bei Mikrokristallisationen Pseudotetraeder, die schließlich zu

Pseudooktaedern auswachsen. Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaeder. — Dritte Modifikation: Regulär, hexakistetraedrisch. Aus der zweiten Modifikation durch Erhitzen auf 108°. Beim Abkühlen tritt bei 98° durch Unterkühlung wieder die doppelbrechende erste Modifikation auf. — Zers.-Punkt 228°. RIES (*a. a. O.*, 551).

a[8]) *Mit Butylaminen.* 1. *Mit Monobutylaminchlorhydrat.* $2(C_4H_9)NH_2.HCl, PtCl_4$. α) *MitNormal-Butyl.* — Goldgelbe Blätter, AD. LIEBEN u. A. ROSSI (*Ann.* **158**, (1871) 175); orangegelbe glänzende rhombische Blättchen oder zugespitzte tafelartige Säulen, aus h. W. umkristallisierbar, E. LINNEMANN u. V. VON ZOTTA (*Ann.* **162**, (1872) 5); aus sd. W. goldgelbe atlasglänzende Blättchen. J. ZÜBLIN (*Ber.* **10**, (1877) 2084). — D. 2.010. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 1.1171 : 1 : 0.6660. Beim langsamen Abkühlen einer sd. gesättigten wss. Lsg. Kristalle mit a{100}, b{010}, n{210}, m{110}, o{111}; zuweilen noch untergeordnet y{212} und q{012}; ferner auch x{232}, l{410}, z{230}; außerdem verzerrte Kristalle vom Aussehen hexagonaler Pyramiden. (010):(210) = 60° 55′, (100):(110) = *48° 10′, (010):(410) = 74° 20′, (100):(230) = 59° 28′, (010):(111) = 60° 16′, (111):(1$\bar{1}$1) = 59° 28′, (010):(212) = 74° 3′, (212):(2$\bar{1}$2) = 31° 53′, (100):(111) = 63° 40′, (111):($\bar{1}$11) = 52° 45′, (111):(1$\bar{1}\bar{1}$) = *83° 36′, (012):(0$\bar{1}$2) = 36° 38′, (010):(232) = 49° 26′. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach b{010}. Rotgelb. Schwache negative Doppelbrechung. Achsenebene c{001}; erste Mittellinie Achse b. 2E = 37° 30′ (Li), 37° 34′ (Na). A. RIES (*Z. Kryst.* **39**, (1904) 52). Nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 500). — Wl. in k. W., LIEBEN u. ROSSI, LINNEMANN u. VON ZOTTA; zll. in w. W., l. in A., LIEBEN u. ROSSI; fast unl. in k. Alkohol. LINNEMANN u. VON ZOTTA. — Gef. 35.21 % Pt (ber. 35.35), LIEBEN u. ROSSI; 35.48, LINNEMANN u. VON ZOTTA; 35.19, ZÜBLIN; 35.25 (ber. 35.04). RIES.

β) *Mit Iso-Butyl.* — Aus den Bestandteilen. Man reinigt durch Umkristallisieren aus W. und Waschen mit Alkohol. E. DUVILLIER u. A. BUISINE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **23**, (1881) 302). — Gelbe Täfelchen. DUVILLIER u. BUISINE. Aus der konz. Lsg. des Chlorhydrats der Base auf Zusatz von $PtCl_4$ goldgelbe glänzende Schuppen, aus sd. A. mkr. rhombische Tafeln. E. LINNEMANN (*Ann.* **162**, (1872) 24). — Monoklin domatisch. a : b : c = 1.6909 : 1 : 5.0293. β = 90° 50′. Dünne, nach der b-Achse verlängerte Tafeln; durch sehr langsames Abkühlen der h. wss. Lsg. entweder c{001}, γ{00$\bar{1}$}, d{201}, δ{20$\bar{1}$}, o{11$\bar{1}$}, ω{$\bar{1}$11} oder mit c{205}, i{$\bar{1}$12}; untergeordnet noch s{203}, r{207} und t{2.0.11}. (201):(001) = *79° 31′, ($\bar{1}$11):(001) = *80 42′, ($\bar{1}$11):($\bar{1}\bar{1}$1) = *116° 18′, (205):(001) = 50° 22′, (203):(00$\bar{1}$) = 62° 34′, (207):(00$\bar{1}$) = 39° 55′, ($\bar{1}$12):(00$\bar{1}$) = 70° 32′, (11$\bar{1}$):(205) = 60° 32′, (11$\bar{1}$):(201) = 62° 16′. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach c{001}. Ebene der optischen Achsen fast genau parallel a{100}; erste Mittellinie ungefähr senkrecht auf c{001}. RIES (*Privatmitteilung*) bei GROTH (*a. a. O.*, 500). — Ll. in Alkohol. DUVILLIER u. BUISINE.

	Berechnet	DUVILLIER u. BUISINE.	LINNEMANN. Gefunden	HOFMANN.
N	5.01	5.27		
Pt	35.36	35.26	35.09	35.21

HOFMANN (*Ber.* **15**, (1882) 770).

γ) *Mit tertiärem Butyl.* — Man dampft die gemischten Lsgg. des Chlorhydrats der Base und von $PtCl_4$ ein, zieht den trocknen k. Rückstand mit wenig A. aus, löst in k. A. und läßt verdunsten. LINNEMANN (*a. a. O.*, 22). Man dampft das Gemenge der Bestandteile in wss. Lsg. ein, reinigt durch mehrmaliges Ausziehen des trocknen Rückstands mit etwas k. abs. A. und trocknet auf dem Wasserbad. B. BRAUNER (*Ann.* **192**, (1878) 73). — Gelbes, LINNEMANN, hell orangegelbes Pulver, beim Verdunsten der wss. Lsg. an der Luft bis 10 mm lange schwertförmige monokline Prismen. BRAUNER. D. 1.903. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.9388 : 1 : 0.9297. β = 99° 50′. Beobachtete Formen a{100}, c{001}, o{111}, ω{11$\bar{1}$}, m{210}. o und c fehlen oft. (100):(001) =

*80° 10', (̄111) : (001) = *52° 35', (11̄1) : (1̄1̄1) = *89° 48', (111) : (001) = 47° 19', (111) : (100) = 63° 12', (11̄1) : (100) = 75° 10', (210) : (100) = 30° 63'. Vollkommene Spaltbarkeit nach a {100}. Schwache negative Doppelbrechung; optische Achsenebene b {010}; deutliche geneigte Dispersion. RIES bei GROTH (*a. a. O.*, 501). — Zwl. in k. A., ll. in sd. Krist. beim längeren Stehen solcher Lsgg. sehr leicht. BRAUNER. — Gef. 34.89 % Pt (ber. 35.3), LINNEMANN; 34.80 (ber. 35.33), BRAUNER; 35.14 (ber. 35.01). M. FREUND u. F. LENZE (*Ber.* **24**, (1891) 2164).

2. *Mit Dibutylaminchlorhydrat.* $2(C_4H_9)_2NH.HCl,PtCl_4$. α) *Mit Normal-Butyl.* — Gelbe lange Nadeln. Schm. in w. W. vor dem Lösen. Wl. in k. W. — Gef. 29.35 % Pt (ber. 29.44). LIEBEN u. ROSSI.

β) *Mit Iso-Butyl.* — 1. Man gießt konz. $PtCl_4$-Lsg. in eine gesättigte alkoh. Lsg. des Chlorhydrats der Base, wobei beträchtliche Erwärmung eintritt, läßt über Nacht stehen, wäscht mit Ae. und trocknet bei 110°. H. MALBOT (*Compt. rend.* **104**, (1887) 367; *Ann. Chim. Phys.* [6] **13**, (1888) 498). — 2. Aus dem Filtrat von $CH_2[N(C_4H_9)_2]_2.2HCl,PtCl_4$, oder beim Erhitzen der mit $PtCl_4$ versetzten salzsauren Lsg. von $CH_2[N(C_4H_9)_2]_2$ zum Sieden. A. EHRENBERG (*J. prakt. Chem.* [2] **36**, (1887) 125). — Dunkelrote kannellierte lange Prismen. MALBOT. $D.^{15}$ 1.62. a : b : c = 0.9895 : 1 : 2.5684 (bzw. 0.901 : 1 : 1.113); β = 88° 9' (bzw. 86.34°). J. A. LE BEL (*Compt. rend.* **125**, (1897) 351). (Ber. für pseudotetragonale Aufstellung von A. RIES (*Z. Kryst.* **39**, (1904) 61)). Die Kristalle sind tafelförmig nach d {101} und zeigen außerdem q {011}, c {001}, s {013}, x {11̄2}, r {20̄1}. (001) : (101) = *70° 33', (101) : (20̄1) = *32° 8', (001) : (011) = *68° 43', (001) : (013) = 40° 15', (101) : (011) = 83° 16', LE BEL, (001) : (̄112) = etwa 59° 21', (101) : (013) = 75° 49'. RIES. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach d {101}. Ebene der optischen Achsen b {010}. Rötlichgelb. LE BEL; RIES. Nach GROTH (*a. a. O.*, 516). — Schmp. 212° bis 213°. EHRENBERG. Viel löslicher als Verb. 3, β). MALBOT. — Gef. 28.50 % C, 4.17 N, 6.11 H, 29.47 Pt (ber. 28.61, 4.17, 5.96, 29.51). MALBOT.

3. *Mit Tributylaminchlorhydrat.* $2(C_4H_9)_3N.HCl,PtCl_4$. α) *Mit Normal-Butyl.* — Zu Gruppen vereinigte kleine Nadeln. Schm. in w. W. Wl. in k., etwas mehr l. in w. W.; l. in A. — Gef. 25.19 % Pt (ber. 25.23). LIEBEN u. ROSSI.

β) *Mit Iso-Butyl.* — Aus alkoh. Lsg. bei freiwilligem Verdunsten rubinfarbige stark glänzende modifizierte Prismen. MALBOT (*a. a. O.*, 368). — Zwei Modifikationen, von denen die erste unter 14°, die zweite über 14°, beide nebeneinander bei 14° auskristallisieren. RIES bei GROTH (*a. a. O.*, 526). — Erste Modifikation: D. 1.512. Kubisch, dyakisdodekaedrisch. Oktaeder oder Kombinationen mit untergeordnetem Pentagondodekaeder {201}. Keine deutliche Spaltbarkeit. RIES. — Zweite Modifikation: D. 1.473. Pseudotetragonale Tafeln mit c {001}, d {101}, q {011}, o {112}, r {103}. Sie bestehen aus 4 nach {100} und {010} verwachsenen Sektoren, die selbst wieder aus Zwillingslamellen nach denselben Flächen und nach {001} zusammengesetzt sind. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach c {001}, deutliche nach d {101} und q {011}. Ziemlich starke positive Doppelbrechung. Die Achsenebene der Lamellen bildet 45° mit den Ebenen {100} und {010}. Erste Mittellinie senkrecht zu {001}. 2 E = etwa 15°. RIES. Nach GROTH (*a. a. O.*, 526). — Wl. in W. und Alkohol. MALBOT. — Gef. 36.36 % C, 3.68 N, 7.43 H, 25.27 Pt (ber. 36.78, 3.57, 7.15, 25.28). MALBOT.

4. *Mit Tetra-iso-butylammoniumchlorid.* $2(C_4H_9)_4NCl,PtCl_4$. — Zwei Modifikationen. — Erste Modifikation: Aus stark salzsaurer Lsg. bei Zimmer-Temp. Monoklin prismatisch, pseudotetragonal. a : b : c = 1.0179 : 1 : 2.5287; β = 93° 38½'. ρ {̄101}, q {011}, c {001}, r {101}. Stets dicktaflig nach ρ {̄101}, c {001} oft stark ausgebildet. (001) : (̄101) = *71° 14', (001) : (101) = *64° 58', (001) : (011) = *68° 23', (̄101) : (011) = 82° 50'. Vollkommene Spaltbarkeit nach ρ {̄101}. Auslöschung auf r {̄101} parallel der Diagonalen des von q {011} und ρ {̄101} gebildeten Rhombus. Beim Erhitzen nur schwache Abnahme der Doppelbrechung, nicht Bildung einer neuen Modi-

fikation. — Zweite Modifikation: Scheidet sich neben der ersten bei 11° aus, scheint aber bei etwas höherer Temp., etwa 20°, stabiler zu sein. Rhombisch oder monoklin. a : b : c = 1.5204 : 1 : 0.9439. Die Kristalle sind länglich lineal oder taflig von quadratischem Umriß und pseudooktaedrischem Habitus. a {100}, r {101}, m {110}. (100) : (110) = *56° 40', (100) : (101) = *58° 10', (110) : (101) = 73° 11'. [Ueber die Erscheinungen der Mikrokristallisation mit Andeutungen weiterer Modifikationen s. das Original.] — Schmp. 162°. Zll. in W. Die wss. und die salzsaure Lsg. entmischen sich beim Eindunsten. A. Ries (*Z. Kryst.* **49**, (1911) 582).

a[9]) *Mit Methylbutylaminen.* 1. *Mit Monomethylmonobutylaminchlorhydrat.* $2(CH_3)(C_4H_9)NH.HCl,PtCl_4$. *α) Mit Normal-Butyl.* — Aus wss. Lsg. Bündel orangegelber feiner langer Nadeln, die zur Analyse bei 110° getrocknet wurden. Schmp. 203°. Ll. in W., weniger l. in A.; unl. in Ae. — Gef. 33.60% Pt (ber. 33.31). A. P. N. Franchimont u. H. van Erp (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **14**, (1895) 323).

β) Mit Iso-Butyl. — Rote starke Prismen; aus der alkoh. Lsg. durch Ae. gelbe feine Nädelchen. R. Störmer u. V. von Lepel (*Ber.* **29**, (1896) 2116). D.[15] 1.860. Rhombisch. a : b : c = 0.516 : 1 : 0.792. {110}, {011}, {010}, {101}. J. A. Le Bel (*Compt. rend.* **125**, (1897) 351); auch bei Groth (*a. a. O.*, 474). — Schmp. 192°. Sll. in W., schwerer l. in h. A.; unl. in Ae. — Gef. 33.14% Pt (ber. 33.33). Störmer u. von Lepel.

2. *Mit Trimethylmonobutylammoniumchlorid.* $2(CH_3)_3(C_4H_9)NCl,PtCl_4$. *α) Mit Normal-Butyl.* — Zwei Modifikationen. — Erste Modifikation: Bei freiwilligem Verdunsten der wss. Lsg. bei Zimmer-Temp. oder durch Abkühlung der etwa 50° w. Lsgg. auf gewöhnliche Temp. Regulär, dyakisdodekaedrisch. Ries (*a. a. O.*, 537). D. 1.795. J. A. Le Bel (*Compt. rend.* **110**, (1890) 140). Da das Salz swl. in W. und anderen Lösungsmitteln ist, wurden nur sehr kleine sehr spröde Kristalle erhalten. Makroskopisch nur Oktaeder, die öfter aus Zwillingen nach {101} bestehen; nach dem Oktaeder vollkommene Spaltbarkeit. An einzelnen Kristallen zum Teil anomale Doppelbrechung einzelner Teile, die beim Erhitzen auf 226° verschwindet und beim Abkühlen auf 190° wieder erscheint. — Zweite Modifikation: Konnte nur auf mkr. Wege nachgewiesen werden. Scheidet sich aus nicht zu konz. h. wss. Lsgg. ab. Regulär, hexakistetraedrisch. Scharf begrenzte einzelne Tetraeder oder Häufchen von solchen. Bei Abkühlung des Tropfens auf 60° erscheint daneben die erste Modifikation, während die zweite noch einige Zeit bestehen bleibt. — Zers.-Punkt 259°. Ries. S. a. Groth (*a. a. O.*, 480).

β) Mit Iso-Butyl. — Zwei enantiotrope Modifikationen, stark doppelbrechende Nadeln und Oktaeder. Le Bel. — Vier Modifikationen. — Erste Modifikation: Bei 10° durch freiwilliges Verdunsten. D.[17] 1.751. Pseudosymmetrisch (-dyakisdodekaedrisch). Klare Pseudooktaeder, wonach vollkommene Spaltbarkeit. Optisch zweiachsig, mittelstarke Doppelbrechung. — Zweite Modifikation: Aus der ersten beim Erhitzen auf 66°. Vermutlich triklin. Wirrfaseriges doppelbrechendes Aggregat. — Dritte Modifikation: Beim Verdunsten eines h. Tropfens der wss. Lsg. Regulär, dyakisdodekaedrisch. Mkr. Oktaeder und rechtwinklig gestrickte Formen, in Drillingen und Vierlingen, die beim Abkühlen doppelbrechend werden. Aus h. wss. Lsg. auch in makroskopischen Oktaedern. — Vierte Modifikation: Stabil von 167° an aufwärts, zwischen 144° und 167° metastabil. Regulär, hexakistetraedrisch. [Näheres über die Umwandlungserscheinungen im Original.] — Schmp. 220°. Ries (*a. a. O.*, 538). S. a. Groth (*a. a. O.*, 480).

3. *Mit Monomethyltri-iso-butylammoniumchlorid.* $2(CH_3)(C_4H_9)_3NCl,PtCl_4$. — Drei Modifikationen. — Erste Modifikation: Aus W. durch freiwilliges Verdunsten bei etwa 16°. D.[18] 1.696. Rhombisch? (pseudotetragonal). a : b : c = 0.9915 : 1 : 0.8772. Beobachtet r{101} und q{011}. Die teils pyramidalen, teils nach der a- oder b-Achse kurzprismatisch ausgebildeten Kriställchen sind durch Zwillingsbildung vielfach geknickt. (101) : (̄101) = *83° 0′, (011) : (01̄1) = *82° 31′, (101) : (011) = 56° 20′. Anscheinend optisch zweiachsig. — Zweite Modifikation: Durch freiwilliges Verdunsten der Lsg. in konz. HCl bei 17° bis 18°. D.[18] 1.642. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.0538 : 1 : 2.5487; β = 93° 50 ½′. Die mehr oder weniger nach ϱ {̄101} dünntafligen Kristalle zeigen außerdem noch q {011}, c {001} und τ {̄103}. (001) : (̄101) = *70° 51′, (001) : (̄103) = *40° 22′, (001) : (011) = *68° 32′, (̄101) : (011) = 96° 52′. Vollkommene Spaltbarkeit nach ϱ {̄101}. Wandelt sich beim Erhitzen in ein doppelbrechendes Mosaik um. — Dritte Modifikation: Stabil von gewöhnlicher bis höherer Temp. Nur mkr. nachweisbar. Regulär, dyakisdodekaedrisch. [Ueber Mikrokristallisation s. das Original.] — Schmp. 174°. Ries (*a. a. O.*, 574).

a[10]) *Mit Aethylbutylaminen.* 1. *Mit Monoaethylmonobutylaminchlorhydrat.* $2(C_2H_5)(C_4H_9)NH.HCl,PtCl_4$. α) *Mit Normal-Butyl.* — Zwei kristallographische Modifikationen. — Aus wss. Lsgg. bei gewöhnlicher Temp. scheidet sich anfangs allein die kubische Modifikation ab. Dann beginnt daneben die B. der rhombischen, bis plötzlich sämtliche kubischen Kristalle verschwinden und nur die rhombischen weiterwachsen. A. Ries (*Z. Kryst.* 36, (1902) 342). — Kubische Modifikation: Reguläre Oktaeder mit untergeordneten Flächen von {110} und {211}, anscheinend hexakistetraedrisch. Ries. — Rhombische Modifikation: D.[15] 1.826. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.4949 : 1 : 0.7181. J. A. Le Bel (*Compt. rend.* 125, (1897) 351). q {011}, b {010}, m {110}, d {101}, s {032}, c {001}. Prismatischer Habitus. s {032} fehlt bisweilen. U. Mk. sehr häufig Zwillinge nach m {110}. (110) : (010) = *63° 40′, (011) : (010) = *54° 19′, (101) : (10̄1) = 69° 4′, (032) : (010) = 43° 7′. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach b{010}, ziemlich vollkommene nach a {100}, deutliche nach c {001}. Ziemlich starke positive Doppelbrechung. Achsenebene c {001}; erste Mittellinie Achse a; 2E = 90 ½° (Na), Dispersion ziemlich stark, $\varrho < v$. Blutrot. Diamantglanz. Spaltungsblättchen nach b {010} zeigen Pleochroismus: dunkelgelb — hellgrünlichgelb. Ries. Nach P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* 1906, I, 513).

β) *Mit Iso-Butyl.* — D.[15] 1.804. a : b : c = 0.998 : 1 : 1.160; β = 90°. Le Bel. Ditetragonal bipyramidal. a : c = 1 : 2.3285. Spitze Bipyramiden d {101} mit untergeordnetem m {110}. (101) : (10̄1) = *46° 28′, (101) : (011) = 81° 4′. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach d {101}, unvollkommene nach c {001}. Positive Doppelbrechung. Rotgelb. Diamantglanz. Ries (*a. a. O.*, 343). Nach Groth (*a. a. O.*, 514). — Schm. bei 201° unter Zers. Zll. in W., weniger l. in A. — Gef. 31.78 % Pt (ber. 31.78). W. Marckwald u. A. von Droste-Huelshoff (*Ber.* 32, (1899) 562).

γ) *Mit Sekundär-Butyl.* — D.[15] 1.814. a : b : c = 0.576 : 1 : 0.875. Komplizierte rhombische Zwillinge. Le Bel.

2. *Mit Monoaethyldi-iso-butylaminchlorhydrat.* $2(C_2H_5)(C_4H_9)_2N.HCl,PtCl_4$. — Von Le Bel dargestellt. Ries (*a. a. O.*, 357). — Zwei Modifikationen. — Erste Modifikation: D. 1.680. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.0490 : 1 : 0.6237; β = 91° 40′. Das von Le Bel dargestellte Prod. bildet aus Methyl- oder Aethylalkohol die Kombination m {110}, d {101}, r {10̄1}, q {011}, seltener a {100} und b {010}; zuweilen d, r und q gleich groß und einer tetragonalen Bipyramide ähnlich. Aus h. wss. oder alkoh. Lsg. bei sehr langsamer Abkühlung außerdem o {111}. Häufig Zwillinge nach a {100}. Mkr. auch Zwillinge nach d oder r. (110) : (1̄10) = *92° 43′, (100) : (101) = 58° 6′, (101) : (̄101) = 61° 26½′, (110) : (101) = *68° 35′, (101) : (011) = 42° 51′, (110) : (10̄1) = *70° 8′, (̄101) : (01̄1) = 43° 31′, (011) : (01̄1) = 63° 40′, (111) : (101) = 27° 54′, (110) : (111) = 48° 29′, (111) : (011) = 51° 20′. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach m {110}. Ziemlich starke Doppelbrechung; optische Achsenebene b {010}; 2E = 102°; Dispersion $\varrho < v$, sehr stark.

Blutrot, mit lebhaftem Pleochroismus: durch m{110} parallel c orangerot, senkrecht c hellgelb. Starker Diamantglanz. — Zweite Modifikation: D. 1.563. Rhombisch bipyramidal. a:b:c = 0.9470:1:2.5670. Aus h. gesättigter Lsg. beim langsamen Abkühlen rote, lebhaft glänzende durchsichtige Kristalle, d{101}, q{011}, c{001}, vom Aussehen spitzer tetragonaler Bipyramiden. Die gewöhnlich vorhandene Basis meist klein, bisweilen auch groß, sodaß die Form dicktaflig erscheint. Häufig Verzerrungen mit kleinen unteren, sehr großen oberen Flächen. Beim schnellen Abkühlen der heiß gesättigten Lsg. Zwillinge nach {110}. (101):(10$\bar{1}$) = *40° 30′, (011):(01$\bar{1}$) = *42° 34′, (101):(011) = 82° 23′. Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach c{001}, weniger vollkommene nach b{010}. Positive Doppelbrechung, schwächer als bei der ersten Modifikation. Starke Dispersion, $\varrho > v$. 2E = 110° (geschätzt). RIES. Nach GROTH (*a. a. O.*, 524).

3. *Mit Triaethylmonobutylammoniumchlorid.* $2(C_2H_5)_3(C_4H_9)NCl,PtCl_4$. *α*) *Mit Normal-Butyl.* — Zwei Modifikationen. — Erste Modifikation: Aus wss. Lsg. durch Verdunsten über H_2SO_4 bei Zimmer-Temp. (1) und aus nicht zu h. wss. Lsg. (2). Regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch. $D.^{15}$ 1.629. Nach (1) Oktaeder, bisweilen auch (bei 11°) Kubooktaeder; nach (2) gestrickte Aggregate von kleinen Kriställchen, bei mkr. Ausbildung Tetraeder und Tetraederzwillinge oder sechsstrahlige Sterne, auch Oktaeder; makroskopische Aggregate bestehen stets aus Oktaedern. Vollkommene Spaltbarkeit nach {111}. — Zweite Modifikation: Aus sehr h. wss. Lsg. beim Abkühlen. Auch bei Zimmer-Temp. metastabil. Regulär, dyakisdodekaedrisch. $D.^{17}$ 1.647. Vollkommene Spaltbarkeit nach {111}. — Schmp. 220°. A. RIES (*Z. Kryst.* **49**, (1911) 557).

β) *Mit Iso-Butyl.* — Drei kristallographische Modifikationen. — Erste Modifikation: Nur mkr. beim Eindunsten eines Tropfens auf dem Objektglas. Pseudotetraedrisch-pentagondodekaedrisch. — Zweite Modifikation: Mkr. aus h. wss. Lsg. in kleinen Kriställchen. Regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch. $D.^{18}$ 1.628. — Dritte Modifikation: Durch Verdunsten der wss. Lsg. bei Zimmer-Temp. Monoklin prismatisch, pseudoregulär. a:b:c = 1.6025:1:2.2128; β = 90° 31′. RIES (*a. a. O.*, 559). D. 1.602. RIES; LE BEL bei RIES. r{101}, ϱ {$\bar{1}$01}, m{110}, c{001}, s{102}, σ {$\bar{1}$02}. Die Kristalle sind langprismatisch pseudohexagonal nach der c- oder b-Achse; oder beide Achsen sind im Gleichgewicht. (001):(101) = *53° 45′, (001):($\bar{1}$01) = *54° 26′, ($\bar{1}$10):($\bar{1}$01) = *64° 40′, (110):(101) = 64° 32′, (110):($\bar{1}$10) = 64° 5′, (001):($\bar{1}$02) = 35° 2′, (001):(102) = 34° 33′. Deutliche Spaltbarkeit nach r{101} und ϱ {$\bar{1}$01}. [Ueber Mikrokristallisation s. das Original.]. — Schmp. 215°. Ll. in Wasser. RIES.

4. *Mit Monoaethyltri-iso-butylammoniumchlorid.* $2(C_2H_5)(C_4H_9)_3NCl,PtCl_4$. — Die Kristallisation der Verb. ist wegen Entmischung der wss. Lsg. sehr erschwert. — In makroskopischen Kristallen konnte nur eine Modifikation [s. unten] erhalten werden, die beim Erhitzen auf 36° bis 37° in eine tetragonale übergeht. [Angaben über Mikrokristallisation mit zwei weiteren Modifikationen s. im Original.] — Mimetisch (pseudotetragonal). $D.^{17}$ 1.562. Beim Eindunsten wss. Lsgg. bei etwa 16° pseudoquadratische, stark geknickte und vielfach durcheinander gewachsene Täfelchen. Beim Abkühlen von 20° auf 15° sehr häufig kreuzförmige Durchwachsungen. Vollkommene Spaltbarkeit nach c{001}. — Schmp. 170°. RIES (*a. a. O.*, 577).

a[11]) *Mit Monomethylmonoaethylmono-iso-butylaminchlorhydrat.* $2(CH_3)(C_2H_5)(C_4H_9)N.HCl,PtCl_4$. — Schm. unter Zers. bei 197°. Zll. in W., wl. in A. — Gef. 30.43% Pt (ber. 30.46). W. MARCKWALD u. A. VON DROSTE-HUELSHOFF (*Ber.* **32**, (1899) 562).

a[12]) *Mit Propylbutylaminen.* 1. *Mit Monopropylmonobutylaminchlorhydrat.* $2(C_3H_7)(C_4H_9)NH.HCl,PtCl_4$. *α*) *Mit Normal-Propyl- und Iso-Butyl.* — Orangefarbige Kristalle. W. MARCKWALD (*Ber.* **32**, (1899) 3509). —

D.[15] 1.702. J. A. Le Bel (*Compt. rend.* 125, (1897) 351). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.0954 : 1 : 2.6017 (bzw. 0.942 : 1 : 1.008); β = 90° 16′ (bzw. 87° 34′). Le Bel (für die hier gegebene Stellung ber. von A. Ries (*Z. Kryst.* 36, (1902) 345)). d{101}, q{011}, r{10$\bar{1}$}, o{11$\bar{2}$}, ω{121}, c{001}, t{0113}, τ{10$\bar{3}$}, s{12$\bar{3}$}, m 110}. Ries. (001) : (011) = 69° 3′, (101) : (011) = 81° 24′, (101) : (10$\bar{1}$) = *45° 38′, (001) : (013) = *40° 56′, (101) : (001) = 67° 5′, (013) : (101) = 72° 42′, (101) : (10$\bar{3}$) = *74° 33′. Le Bel. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach d{101}. Ebene der optischen Achsen b{010}; erste Mittellinie fast senkrecht zu d{101}. Ries. Nach P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* 1906, I, 515). — Schmp. 187° bis 188°. Mäßig l. in k. W.; ll. in h. W. und in A. — Gef. 30.6% Pt (ber. 30.5). Marckwald.

β) *Mit Iso-Propyl- und Iso-Butyl.* — Von Le Bel dargestellt. A. Ries (*Z. Kryst.* 39, (1904) 61 [II]). — D. 1.678. Le Bel. Zeigt die tetragonalen Formen a{100} und d{101} mit a : d = 47° 10′ (daraus a : c = 1 : 0.927). Unvollkommene Spaltbarkeit nach a{100}. Positive Doppelbrechung. Ries. Nach Groth (*a. a. O.*, 475).

2. *Mit Monopropyldi-iso-butylaminchlorhydrat.* $2(C_3H_7)(C_4H_9)_2N.HCl,PtCl_4$. — Zwei Modifikationen. Das von Le Bel dargestellte Prod. liefert beim Verdunsten der Lsg. bei gewöhnlicher Temp. bald die erste, bald die zweite Modifikation, zuweilen beide gleichzeitig. Aus w. Lsgg. bildet sich nur die zweite. Ries (II, 64; s. a. *Z. Kryst.* 36, (1902) 359 [wo die Verb. aber als n.-Salz angegeben ist]). — Erste Modifikation: D. 1.580. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.9248 : 1 : 0.8167; β = 93° 48′. Die Kristalle sind tafelförmig nach b{010} und zeigen o{111} und ω{11$\bar{1}$} im Gleichgewichte, untergeordnet c{001} und a{100}. (111) : (1$\bar{1}$1) = *61° 18′, (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = *64° 30′, (111) : ($\bar{1}$11) = *68° 45′, (100) : (11$\bar{1}$) = 57° 18′, (100) : (111) = 54° 4′, (001) : (111) = 48° 30′, (001) : ($\bar{1}$11) = 52° 4′. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach ω{11$\bar{1}$}. Rotgelb. Starker Diamantglanz. — Zweite Modifikation: D. 1.535. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.0517 : 1 : 2.7425; β = 90° 15′. d{101}, r{10$\bar{1}$}, q{011}, t{013}, τ{10$\bar{3}$}, a{100}, c{001}. Kristalle stets mehr oder weniger nach der Symmetrieachse verlängert; d und r herrschen vor; bisweilen ist c größer ausgebildet, sodaß die Kristalle das Aussehen von langen nach der b-Achse gestreckten Rechtecken haben. Sehr häufig kreuzförmige Durchdringungszwillinge nach {110}, wodurch, bei gegenseitiger Durchwachsung der einzelnen Individuen, B. rostartiger Gestalten. ($\bar{1}$01) : (001) = *69° 14′, (001) : (101) = *68° 48′, (101) : (100) = 20° 54′, (001) : (011) = *69° 58′, (101) : (011) = 82° 48′, ($\bar{1}$01) : (011) = 83° 9′, (001) : ($\bar{1}$03) = 41° 2′, (001) : (013) = 42° 32′. Vollkommene Spaltbarkeit nach c{001}, deutliche nach d{101}. Positive Doppelbrechung; optische Achsenebene b{010}; die erste Mittellinie bildet mit der Normalen zu c{001} 8¼°; 2E = 104½°. Gelbrot. Ries. Nach Groth (*a. a. O.*, 526). — Gef. 30.40% Pt bei der ersten, 30.32 bei der zweiten Modifikation (ber. 30.51). Ries (II).

3. *Mit Tripropylmonobutylammoniumchlorid.* $2(C_3H_7)_3(C_4H_9)NCl,PtCl_4$. — U. Mk. erfolgt in h. wss. Lsg. bei schwacher Abkühlung zuerst Entmischung, dann bildet sich eine reguläre Modifikation in eisblumenähnlichen Aggregaten, hierauf lange, schwach bis mittelstark doppelbrechende Nadeln neben einer pseudotetragonalen Modifikation (die auch makroskopisch erhalten wurde, c : d = 72° 43′ bis 72° 57′, c : q = 72° 10′ bis 72° 18′, von vollkommener Spaltbarkeit nach c) und schließlich bei gewöhnlicher Temp. eine labile Modifikation in spindelförmigen Nadeln. A. Ries (*Z. Kryst.* 49, (1911) 573).

4. *Mit Monopropyltri-iso-butylammoniumchlorid.* $2(C_3H_7)(C_4H_9)_3NCl,PtCl_4$. — Drei Modifikationen. — Erste Modifikation: Durch Verdunsten der wss. Lsg. bei 11° bis 12°. Mit einer oberen Stabilitätsgrenze von etwa 12° bis 17°. D.[16] 1.509. Regulär. Symmetriegrad unbekannt (x). Große Oktaeder, öfter mit untergeordnetem Hexaeder. Unvollkommene bis deutliche Spaltbarkeit nach {111}. Wandelt sich bei Zimmer-Temp. in 24 Stunden, schneller noch bei ganz mäßigem Erwärmen in die zweite Modifikation um. — Zweite Modifikation: Durch Abkühlen h. wss. Lsgg. auf mittlere oder Zimmer-Temp. Mimetisch (pseudotetragonal). Flache quadratische Täfelchen mit c{001}, r{101}, ϱ{$\bar{1}$01} und q{011} als Scheinflächen. (001) : (011) = 73° 34′, (001) : (01$\bar{1}$) = 73° 7′, (001) : (101) = 73° 5′, (001) : (10$\bar{1}$) = 73° 32′. Vollkommene Spaltbarkeit nach c{001}. Diagonale Aus-

löschung. — Dritte Modifikation: Aus der zweiten durch Erhitzen auf 49° bis 50°. Tetragonal. [Mikrokristallisation im Original.] Rückumwandlung bei 46°. Schmp. 168°. RIES (*a. a. O.*, 580).

a[13]) *Mit Monoaethylmonopropyl mono-iso-butylaminchlorhydrat.* $2(C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)N.HCl,PtCl_4$. — Von LE BEL dargestellt. A. RIES (*Z. Kryst.* **36**, (1902) 357). — D. 1.732. Ditetragonal bipyramidal. a:c = 1:0.9171. a{100}, d{201}, selten q{101}. (201):($\bar{2}$01) = *122°48′, (201):(021) = 75°51′. Unvollkommene Spaltbarkeit nach a{100}. Positive Doppelbrechung. Lebhafter Diamantglanz. RIES. Nach GROTH (*a. a. O.*, 523).

a[14]) *Mit Monomethylmonoaethylmonopropylmono-iso-butylammoniumchlorid.* $2(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)NCl,PtCl_4$. — Fünf Modifikationen. — Erste Modifikation: Durch Verdunsten der wss. Lsg. über H_2SO_4 bei 11°. Pseudosymmetrisch (-tetraedrisch-pentagondodekaedrisch). A. RIES (*Z. Kryst.* **49**, (1911) 560). D. 1.635, LE BEL bei RIES, 1.637. RIES. Mimetische Pseudooktaeder mit Kantenwinkeln zwischen 70°13′ und 70°49′. Jedenfalls identisch mit der Modifikation, für die LE BEL (*Compt. rend.* **112**, (1891) 725; *Ber.* **33**, (1900) 1004) das Achsenverhältnis a:b:c = 0.996:1:0.992 angibt. Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach den Pseudooktaederflächen. Stabil von + 29° an; vielleicht metastabil bis zur Temp. der fl. Luft. Bei sehr tiefen Tempp. schwach zitronengelb bis fast farblos. — Zweite Modifikation: Aus h. wss. Lsg. durch Abkühlen. Stabil oberhalb 29°. Regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch. Reguläre Oktaeder, die sich außerhalb der w. Lsg. sehr schnell umwandeln. Vollkommene Spaltbarkeit nach {111}. — Dritte Modifikation: Aus heißer gesättigter Lsg. zwischen etwa 100° und 75°. Konnte durch Abkühlung im schwedischen Topfe nicht erhalten werden. Regulär, dyakisdodekaedrisch. Gestrickte charakteristische Aggregate. — Vierte Modifikation: Beobachtet zwischen 20° (metastabil) und 170°. Nur durch starkes Erhitzen und Wiederabkühlen der ersten und zweiten Modifikation. Pseudosymmetrisch (-hexakistetraedrisch). Mimetische doppelbrechende Oktaeder. — Fünfte Modifikation: Stabil oberhalb 173°. Nur ebenso wie die vierte Modifikation darstellbar. Regulär, hexakistetraedrisch. — [Angaben über Mikrokristallisation und Umwandlungserscheinungen im Original.] RIES. — Schm. bei sehr vorsichtigem langsamem Erhitzen bei 212° bis 213°, RIES, unter Zers. bei 236. Ll. in W., wl. in A. — Gef. 26.9 % Pt (ber. 26.9). W. MARCKWALD und A. VON DROSTE-HUELSHOFF (*Ber.* **32**, (1899) 563).

a[15]) *Mit Amylaminen.* 1. *Mit Monoamylaminchlorhydrat.* $2(C_5H_{11})NH_2.HCl,PtCl_4$. α) *Mit Normal-Amyl.* — Aus dem Gemisch der konz. Lsgg. von Amylaminchlorhydrat und $PtCl_4$ auf Zusatz von A. Man krist. aus W. um. A. WURTZ (*Ann.* **76**, (1850) 335; *Ann. Chim. Phys.* [3] **30**, (1850) 443). Durch Behandlung von Amylamin mit überschüssigem $PtCl_4$. GR. WILLIAMS (*J. prakt. Chem.* **89**, (1863) 61). [Es ist nicht erwiesen, welches Amylamin WURTZ und WILLIAMS in Händen hatten.] — Goldgelbe Blättchen. WURTZ; WILLIAMS; O. MENDIUS (*Ann.* **121**, (1862) 143). — Dihexagonal bipyramidal. a:c = 1:1.1633. Aus wss. Lsg. sehr dünne Blättchen. Nur bei äußerst langsamer Abkühlung w. Lsgg. meßbare Täfelchen von c{0001}, o{10$\bar{1}$1}, x{30$\bar{3}$2}. (10$\bar{1}$1):(0001) = *53°20′, (30$\bar{3}$2):(0001) = 63°41′. Vollkommene Spaltbarkeit nach c{0001}. Negative Doppelbrechung. RIES (*Privatmitteilung*) bei GROTH (*a. a. O.*, 501). — L. in W. beim Erwärmen, etwas l. in Alkohol. MENDIUS.

	Berechnet	Wurtz.	Williams.		Mendius.	Hofmann.
		Gefunden				
C	20.47	20.47				
H	4.77	4.85				
Pt	33.66		33.48	34.13	33.91	33.40
Cl	36.33	35.88				

A. W. Hofmann (*Ber.* **15**, (1882) 775).

β) *Mit Iso-Amyl.* β[1]) *Inaktiv.* — Aus h. W. Schuppen. R. T. Plimpton (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 333). Trigonal. Konnte nur in mkr. dreiseitigen optisch einachsigen Kristallen erhalten werden. Ries bei Groth (*a. a. O.*, 472). In 100 T. W. lösen sich 1.7 T. bei 14°. Fast unl. in Alkohol. Plimpton. — Gef. 33.43% Pt (ber. 33.66), Plimpton; 33.40 (ber. 33.61). A. W. Hofmann (*Ber.* **15**, (1882) 771).

β[2]) *Aktiv.* — Aus h. W. glänzende Schuppen, die β[1]) sehr ähneln. 2.4 T. lösen sich in 100 T. W. bei 14°. Fast unl. in A. — Gef. 33.63% Pt (ber. 33.73). Plimpton (*a. a. O.*, 334).

γ) *Mit Sekundär-Amyl.* — Hellgelbe Nädelchen. L. in W.; sll. in h., weniger l. in k. A. — Gef. 33.33% Pt (ber. 33.33). J. Tafel (*Ber.* **19**, (1886) 1928). — Wurde auch erhalten von N. Kursanoff (*J. russ. phys. Ges.* **30**, 269; *C.-B.* **1898** II, 474).

δ) *Mit Tertiär-Amyl.* — Beim Versetzen der konz. alkoh. Lsg. des Chlorhydrats der Base mit $PtCl_4$ in gelben glänzenden Blättchen. M. Freund u. F. Lenze (*Ber.* **23**, (1890) 2867 [I]; **24**, (1891) 2157 [II]). — Kristallographisch in zwei Modifikationen. — Erste Modifikation: Aus wss. Lsg. zwischen 9° und 13°. Monoklin sphenoidisch. a : b : c = 1.9402 : 1 : 1.4216; β = 102° 26′. Meist pseudohexagonale Tafeln nach b{010} bzw. β{0$\bar{1}$0} mit den vorherrschenden Randflächen m{410} und μ{4$\bar{1}$0}, o{111} und p{1$\bar{1}$1}, ω{11$\bar{1}$} und π{1$\bar{1}\bar{1}$}; ferner c{001}, a{100}, τ{2$\bar{1}\bar{2}$}; selten t{21$\bar{2}$}, x{212} und ξ{2$\bar{1}$2}. (111) : (1$\bar{1}$1) = *91° 8′, (111) : (001) = *53° 27′, ($\bar{1}$11) : (001) = *61° 40′, (410) : (4$\bar{1}$0) = 50° 43′, (111) : (11$\bar{1}$) = 103° 4′, (11$\bar{1}$) : (100) = 73° 3′, (111) : (100) = 60° 53′, (100) : (001) = 77° 34′. Vollkommene Spaltbarkeit nach b{010}, deren Normale zweite Mittellinie der optischen Achsen ist. — Zweite Modifikation: Aus der wss. Lsg. bei 15°. a : b : c = 0.9178 : 1 : 1.3575; β = 97° 18′. r{10$\bar{1}$}, q{011}, d{101}, c{001}, m{100}. Tafelig entweder nach r oder nach einem Flächenpaare von q. (101) : (001) = *51° 0′, ($\bar{1}$01) : (001) = *61° 2′, (011) : (001) = *53° 24′, (101) : (011) = 67° 57′, ($\bar{1}$01) : (011) = 73° 14′, (110) : (1$\bar{1}$0) = 84° 38′, (110) : (001) = 84° 32′. Ries (*Privatmitteilung*) bei Groth (*a. a. O.*, 502). — Sll. in W. und Alkohol. Rudner (*J. russ. phys. Ges.* **11**, (1879) 171). — Gef. 32.7% Pt (ber. 33.3). Freund u. Lenze (I).

2. *Mit Diamylaminchlorhydrat.* $2(C_5H_{11})_2NH.HCl,PtCl_4$. α) *Mit Normal-Amyl. Inaktiv.* — Die von Le Bel (bei Ries (*Z. Kryst.* **36**, (1902) 345)) dargestellten nur angenähert meßbaren Kristalle zeigen nach Ries die einfache Kombination d{101}, c{001}, q{011}. (101) : (011) = 82° 59′. Ebene der optischen Achsen b{010}. Erste Mittellinie ungefähr senkrecht zu d{101}. Groth (*a. a. O.*, 516). — Gef. 27.17 u. 27.04% Pt (ber. 27.10). A. W. Hofmann (*Phil. Trans.* **141**, (1851) 357; *Ann.* **79**, (1851) 22).

β) *Mit Iso-Amyl.* β[1]) *Inaktiv.* — Leicht in Prismen. Plimpton (*a. a. O.*, 333). Rötlichgelbe sehr kleine rhombische Kristalle, wohl monokline Prismen. Wl. in h. W.; sll. in A. und Aether. R. D. Silva (*Compt. rend.* **64**, (1867) 1301). Unl. in W.; l. in Alkohol. Plimpton.

	Berechnet	Plimpton.	Silva.
		Gefunden	
C	33.06		33.63
H	6.34		6.78
Pt	27.16	26.84	26.91

β[2]) *Aktiv.* — Aus der verd. alkoh. Lsg. große schlecht definierte tafelförmige Kristalle auf der Oberfläche der Fl., unten kleine Oktaeder, die anscheinend nicht zum kubischen System gehören. Wl. in W.; l. in A. [Analysen fehlen.] Plimpton (*a. a. O.*, 335).

3. *Mit Triamylaminchlorhydrat.* $2(C_5H_{11})_3N.HCl,PtCl_4$. α) *Mit Normal-Amyl* (?). — Gef. 22.90, 22.91 u. 22.66% Pt (ber. 22.78). HOFMANN.

β) *Mit Iso-Amyl.* β¹) *Inaktiv.* — Rhombische Prismen mit zwei negativen Achsen. SILVA (*a. a. O.*, 1302). Unl. in W.; l. in Alkohol. PLIMPTON (*a. a. O.*, 333). — Gef. 41.89% C, 7.66 H [ber. Zahlen fehlen], SILVA; 22.8 Pt (ber. 22.78). PLIMPTON.

β²) *Aktiv.* — Unl. in W.; l. in A. — Gef. 23.00% Pt (ber. 22.78). PLIMPTON (*a. a. O.*, 335).

4. *Mit Tetraamylammoniumchlorid.* $2(C_5H_{11})_4NCl,PtCl_4$. — Blaßgelber käsiger, sich allmählich in orangegelbe schöne Nadeln umsetzender Nd. — Gef. 19.63% Pt (ber. 19.60). HOFMANN (*a. a. O.*, 28).

a¹⁶) *Mit Methylamylaminen.* 1. *Mit Monomethylmono-iso-amylaminchlorhydrat.* $2(CH_3)(C_5H_{11})NH.HCl,PtCl_4$. — Aus der wss. konz. Lsg. sofort; aus alkoh. durch Fällung mit Ae. gelbe bei 196° schm. Nädelchen. Ll. in W. und h. A. — Gef. 31.77% Pt (ber. 31.81). R. STÖRMER u. V. VON LEPEL (*Ber.* 29, (1896) 2119).

2. *Mit Trimethylmonoamylammoniumchlorid.* $2(CH_3)_3(C_5H_{11})NCl,PtCl_4$. α) *Mit aktivem Amyl.* — Von LE BEL dargestellt. — Krist. aus W. in der Hitze oder der Kälte in derselben Modifikation. Monoklin sphenoidisch. a : b : c = 1.6487 : 1 : 2.0808; β = 90° 19′. c{001}, o{111}, p{1̄11}, ω{11̄1}, π{1̄1̄1}, s{201}, σ{201̄}, t{102}, τ{102̄}. (001) : (2̄01) = *68° 40′, (001) : (111) = *67° 31′, (001) : (1̄11) = 67° 48′, (001) : (1̄02) = 32° 29′ bis 32° 40′, (001) : (102) = 32° 8′ bis 32° 25′, (201) : (111) = 54° 10′, (201̄) : (11̄1) = 54° 24′ bis 54° 28′. Höchst vollkommene Spaltbarkeit nach c{001}. Optische Achsenebene parallel c{010}; erste Mittellinie fast senkrecht auf c{001}. Achsenwinkel klein, $\varrho > v$. Negative Doppelbrechung. D.¹⁹ 1.654. Beständig bis zum Schmp. 220°. Bildet sich aus dem Schmelzfluß beim Erstarren zurück. A. RIES (*Z. Kryst.* 49, (1911) 544).

β) *Mit Iso-Amyl.* — Aus den Bestandteilen. Man wäscht mit A., bis er farblos abläuft. H. u. A. MALBOT (*Bull. soc. chim.* [3] 6, (1891) 711). — Aus heißer konz. wss. Lsg. beim Erkalten kleine dünne, sechsseitig erscheinende Tafeln, die beim Liegen in der Mutterlauge in 2 bis 3 Wochen zu glänzend roten großen Tafeln werden. O. SCHMIEDEBERG u. E. HARNACK (*Arch. exp. Path.* 5, 101; *C.-B.* 1876, 559). — Nach der Darstellung von LE BEL (der D. 1.65 angibt) monoklin prismatisch. a : b : c = 0.5837 : 1 : 1.5880; β = 96° 29½′. Aus wss. Lsg. bei 10° bis 12° die Kombination c{001}, d{101}, r{101̄}, s{103}, q{011}. (101) : (001) = *64° 11′, (1̄01) : (001) = *75° 38′, (011) : (001) = *57° 38′, (101) : (011) = 76° 30′, (1̄01) : (011) = 82° 23′, (1̄03) : (001) = 45° 0′. Vollkommene Spaltbarkeit nach d{101} und r{101̄}. Optische Achsenebene parallel {010}; erste Mittellinie auf c{001} schief. Beständig bis zum Schmp. 220°. Scheidet sich aus dem Schmelzfluß beim Erstarren wieder ab. A. RIES (*Z. Kryst.* 49, (1911) 545). S. a. schon bei GROTH (*a. a. O.*, 529). — Sehr beständig beim Erhitzen. — Gef. 29.34% Pt (ber. 29.51). MALBOT.

a¹⁷) *Mit Aethylamylaminen.* 1. *Mit Monoaethylmono-iso-amylaminchlorhydrat.* $2(C_2H_5)(C_5H_{11})NH.HCl,PtCl_4$. α) *Mit aktivem Normal-Amyl.* — D.¹⁵ 1.708. J. A. LE BEL (*Compt. rend.* 125, (1897) 351). Monoklin sphenoidisch. a : b : c = 1.0618 : 1 : 2.4403 (bzw. 0.886 : 1 : 0.975); β = 89° 53′ (bzw. 88° 45′). LE BEL, [für pseudotetragonale Stellung ber. von RIES (*Z. Kryst.* 39, (1904) 59; s. a. 36, (1902) 344)]. d{101}, q{011}, c{001}, s{012}, x{112} und {11̄2}, m{110}, ω{1̄11}, e{103}, r{102}. Aus h. wss. Lsg. nur d, q und c. (001) : (011) = *67° 43′, (001) : (101) = *66° 35′, (101) : (102) = *64° 31′, (101) : (103) = 75° 51′, (101) : (011) = 81° 14′, (001) : (012) = 50° 54′, (1̄01) : (1̄10) = 51° 37′, (1̄02) : (1̄12) = 38° 57′, (1̄01) : (1̄12) = 71 ± 1°. LE LEL. Auch RIES maß diese und andere Winkel. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach d{101}, deutliche nach c{001}. Ebene der optischen Achsen b{010}; erste Mittellinie fast senkrecht zu d{101}. Durch letztere Fläche schwacher Pleochroismus. LE BEL; RIES. Nach GROTH (*a. a. O.*, 514).

β) *Mit inaktivem Amyl.* — Man verdunstet ein Gemisch der Lsgg. der Bestandteile. — Orangerote Nadeln. — Gef. 30.42 % Pt (ber. 30.36). A. DURAND (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 407).

2. *Mit Diaethylmono-iso-amylaminchlorhydrat.* $2(C_2H_5)_2(C_5H_{11})N.HCl,PtCl_4$. — Durch Konzentrieren gemischter Lsgg. der Bestandteile. — Orangegelbe Nadeln. — Gef. 28.04 u. 28.02 % Pt (ber. 28.26). A. W. HOFMANN (*Phil. Trans.* **141**, (1851) 357; *Ann.* **78**, (1851) 282).

3. *Mit Triaethylmono-iso-amylammoniumchlorid.* $2(C_2H_5)_3(C_5H_{11})NCl,PtCl_4$. — Aus der höchst konz. Lsg. des Basenchlorids. — Aus sd. wss. Lsg. orangegelbe, oftmals hellgelbe Nadeln. — Gef. 25.76 % Pt (ber. 26.16). HOFMANN (*a. a. O.*, 280).

a[18]) *Mit Methylaethylamylaminen.* 1. *Mit Monomethylmonoaethylmono-iso-amylaminchlorhydrat.* $2(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11})N.HCl,PtCl_4$. — Beim Vermischen oder Abdampfen höchst konz. Lsgg. der Bestandteile in tief orangegelben Oeltropfen, die beim Erkalten zu prachtvollen Nadeln erstarren. — Gef. 29.36 % Pt (ber. 29.44). HOFMANN (*a. a. O.*, 286).

2. *Mit Monomethyldiaethylmonoamylammoniumchlorid.* $2(CH_3)(C_2H_5)_2(C_5H_{11})NCl,PtCl_4$. α) *Mit inaktivem Normal-Amyl.* — Dimorph. Rhombische und sehr labile monokline Nadeln. SCHRYVER u. COLLIE (*Chem. N.* **62**, (1890) 105; *J. Chem. Soc.* **57**, (1890) 767). Nach GROTH (*a. a. O.*, 480).

β) *Mit Iso-Amyl.* — Gef. 27.29 % Pt (ber. 27.17). HOFMANN (*a. a. O.*, 284).

a[19]) *Mit Monomethylmonoaethylmonopropylmono-iso-amylammoniumchlorid.* $2(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(C_5H_{11})NCl,PtCl_4$. — Zwei chemisch, nicht physikalisch, isomere Modifikationen: Reguläre Oktaeder und oktaederähnliche rhombische Bipyramiden. a : b : c = 0.996 : 1 : 0.992. J. A. LE BEL (*Compt. rend.* **112**, (1891) 725; s. a. *Ber.* **33**, (1900) 1004). Nach GROTH.

b) *Mit Allylamin und Allyl neben Alkyl enthaltenden Aminen.* b[1]) *Mit Allylaminen.* 1. *Mit Monoallylaminchlorhydrat.* $2(C_3H_5)NH_2.HCl,PtCl_4$. — Orangerot. L. in W. und daraus umkristallisierbar. A. CAHOURS u. A. W. HOFMANN (*Ann.* **102**, (1857) 303). Aus W. umkristallisiert gelbe Schuppen. H. MALBOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **13**, (1888) 489).

	Berechnet	Gefunden							
			Cahours u. Hofmann.					Malbot.	Liebermann u. Paal.
C	13.68	12.61							
H	3.05	3.07							
Pt	37.50		37.44	37.5	37.5	37.61	37.62	37.54	37.15

C. LIEBERMANN u. C. PAAL (*Ber.* **16**, (1883) 530).

2. *Mit Triallylaminchlorhydrat.* $2(C_3H_5)_3N.HCl,PtCl_4$. — Blaßgelb. CAHOURS u. HOFMANN (*a. a. O.*, 305). Nadelförmige Kristalle. MALBOT (*a. a. O.*, 487). — Gef. 28.37 % Pt (ber. 28.76), CAHOURS u. HOFMANN; 28.72 (ber. 28.82). MALBOT.

3. *Mit Tetraallylammoniumchlorid.* $2(C_3H_5)_4NCl,PtCl_4$. — Blaßgelb. CAHOURS u. HOFMANN (*a. a. O.*, 306). Sehr wenig löslich. MALBOT (*a. a. O.*, 488).

	Berechnet	Gefunden		
		Cahours u. Hofmann.		Malbot.
C	37.57	37.40		
H	5.24	5.19		
Pt	25.75		25.88	25.79

b[2]) *Mit Trimethylmonoallylammoniumchlorid.* $2(CH_3)_3(C_3H_5)NCl,PtCl_4$. — Scheidet sich aus der wss. Lsg. erst nach längerem Stehen über H_2SO_4 aus. J. Weiss (*Ann.* 268, (1892) 144, 149). — Orangerote oktaedrische Kristalle, Weiss; gelbrot, groß. A. Partheil (*Ann.* 268, (1892) 154. 174, 175). Nach sorgfältigem Waschen mit A. und Trocknen sehr beständig beim Erhitzen. H. u. A. Malbot (*Bull. soc. chim.* [3] 7, (1892) 139). Schm. unter Zers., Partheil, bei 215°. Zll. in Wasser. Weiss.

	Berechnet	Weiss.			Partheil.			Malbot.
		Gefunden						
C	23.70			24.06				
H	4.60			4.60				
Pt	32.02	31.94	32.13	32.21	32.01	31.98	32.04	32.10

b[3]) *Mit Aethylallylaminen.* 1. *Mit Monoaethylmonoallylaminchlorhydrat.* $2(C_2H_5)(C_3H_5)NH.HCl,PtCl_4$. — Man versetzt die Lsg. des Chlorhydrats der Base mit überschüssigem $PtCl_4$, dampft ein, wäscht den Rückstand mit einem Gemisch von A. und Ae. und krist. aus A. um. — Rote monokline Prismen. A. Rinne (*Ann.* 168, (1873) 264). Aus W. orangefarbige Kristalle, aus A. Nadeln. Schmp. 154° bis 156°. C. Liebermann u. C. Paal (*Ber.* 16, (1883) 526). — Gef. 33.87 % Pt (ber. 33.89), Rinne; 33.45 (ber. 33.62). Liebermann u. Paal.

2. *Mit Diaethylmonoallylaminchlorhydrat.* $2(C_2H_5)_2(C_3H_5)N.HCl,PtCl_4$. — Rötliche kleine nicht sehr gut ausgebildete Kristalle. Rinne. Aus A. hellorangefarbige große spießige bei 128° bis 130° schm. Kristalle (α), aus W. orangerote flächenreiche trikline Formen (β). Bei 110° bereits etwas zers. — Gef. 30.20 u. 30.53 (α), 30.76 (β) % Pt (ber. 30.54). Liebermann u. Paal.

3. *Mit Triaethylmonoallylammoniumchlorid.* $2(C_2H_5)_3(C_3H_5)NCl,PtCl_4$. — Dunkelgelber Nd.; swl. in k. W., etwas mehr l. in h. Durch Erkalten h. Lsgg. dunkelorangefarbige Kristalle, u. Mk. gestreifte Lamellen mit rhombischer Basis. — Gef. 28.3 % Pt (ber. 28.3). E. Reboul (*Compt. rend.* 92, (1881) 1423).

b[4]) *Mit Propylallylaminen.* 1. *Mit Monopropylmonoallylaminchlorhydrat.* $2(C_3H_7)(C_3H_5)NH.HCl,PtCl_4$. — Orangefarbige Kristalle. — Gef. 31.89 % Pt (ber. 31.90). Liebermann u. Paal (*a. a. O.*, 527).

2. *Mit Dipropylmonoallylaminchlorhydrat.* $2(C_8H_7)_2(C_3H_5)N.HCl,PtCl_4$. — Aus W. orangerote glänzende dicke, nicht verwitternde Kristalle, die ein gelbes Pulver liefern. Liebermann u. Paal. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.9831 : 1 : 1.1217. Die aus wss. Lsg. erhaltenen tiefroten Kristalle sind rektanguläre Prismen b {010}, a {100}, mit den Endflächen o {111}, r {101}, x {122} und y {142}. (111) : $(1\bar{1}1)$ = *72° 58′, (111) : $(\bar{1}11)$ = *74° 25′, (111) : (122) = 16° 25′, (142) : (100) = 76° 36′, (142) : (111) = 28° 38′, (142) : (010) = 27° 3′. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach a {100}, deutliche nach o {111}. Ebene der optischen Achsen c {001}; erste Mittellinie Achse a; 2 E = 51° 58′ Li, 61° 26′ Na. Bärwald bei Liebermann u. Paal. Nach P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* 1910, III, 200). — Gef. 28.17, 28.17 u. 28.31 % Pt (ber. 28.13). Liebermann u. Paal.

c) *Mit Anilin und seinen Homologen.* c[1]) *Mit Anilinchlorhydrat.* $2C_6H_5NH_2.HCl,PtCl_4$. — Aus Anilin, HCl und $PtCl_4$. Die Base darf nicht vorwalten, da das Gemisch sich sonst leicht unter B. von Zers.-Prodd. bräunt. Man wäscht mit einem Gemisch von A. und Ae. und trocknet bei 100°. A. W. Hofmann (*Ann.* 47, (1843) 61). — Orangegelber Kristallbrei, bei Zusatz von A. zur Lsg. schöne feine Nadeln. Hofmann. Braune Nadeln. E. Lippmann u. G. Vortmann (*Ber.* 12, (1879) 79). Kochen zers. leicht, anscheinend ohne B. bestimmter Produkte. Th. Anderson (*Ann.* 96, (1855) 204).

		Hofmann.				Lippmann u. Vortmann.
C	24.282	24.153				
N	4.722					
H	2.666	2.674				
Pt	32.905			32.890	32.883	32.69
Cl	35.425		34.816			34.80
$C_6H_5NH_2.HCl,PtCl_4$	100.000					

c[2]) *Mit Toluidinchlorhydrat.* $2C_7H_9N.HCl,PtCl_4$. α) *Mit m-Toluidin.* — Gelbe feine Nadeln. Zwl. in W. — Gef. 31.41 % Pt (ber. 31.51). O. Widman (*Ber.* **13**, (1880) 677).

β) *Mit p-Toluidin.* — Man mischt die salzsaure Lsg. der Base mit $PtCl_4$, wäscht mit einem Gemisch von A. und Ae. und trocknet auf dem Wasserbad. — Orangegelber Brei von Kristallflittern. — Gef. 31.63 % Pt (ber. 31.51), J. S. Muspratt u. A. W. Hofmann (*Ann.* **54**, (1845) 22, 15); 31.33. A. W. Hofmann (*Ber.* **5**, (1872) 721).

c[3]) *Mit Xylidinchlorhydrat.* $2C_8H_{11}N.HCl,PtCl_4$. α) *Mit 1[1]-Amino-1.3-Dimethylphen.* — Goldgelbe glänzende Blättchen. — Gef. 30.1 % Pt (ber. 30.1). O. Pieper (*Ann.* **151**, (1869) 132).

β) *Mit 1[1]-Amino-1.4-Dimethylphen.* — Aus wss. Lsg. der Bestandteile orangegelber Nd., aus h. W. diamantglänzende große viereckige Tafeln. E. Bamberger u. W. Lodter (*Ber.* **20**, (1887) 1710). Orangegelbe kleine Würfel. Wl. in einem Gemisch von A. und Aether. E. Paternò u. P. Spica (*Gazz. chim. ital.* **5**, (1875) 27). — Gef. 29.88 % Pt (ber. 29.8), Bamberger u. Lodter; 30.00 u. 30.06 (ber. 30.12). Paternò u. Spica.

γ) *Mit ω-1[1]-Aminoxylol.* — Aus h. Lsg. gelbe Nadeln. — Gef. 30.09 % Pt (ber. 30.22). H. Strassmann (*Ber.* **21**, (1888) 577).

d) *Mit Alkylendiaminen.* d[1]) *Mit Aethylendiamin.* α) *Mit der Base.* $PtCl_4,2C_2H_4(NH_2)_2$. — S. $[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)_2Cl_2]Cl_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit dem Chlorhydrat.* $C_2H_4(NH_2)_2.2HCl,PtCl_4$. — Dichter kristallinischer Nd., der sich beim Erwärmen wieder löst und beim Erkalten schöne zu Warzen vereinigte Kristalle liefert. Zers. sich ohne zu schm. unter Schwärzung. W. Schacht (*Arch. Pharm.* **235**, (1897) 459).

	Berechnet	Neuberg. Gefunden	Schacht. Gefunden
N	6.15	5.96	
Pt	41.30	41.48	41.41

Neuberg (*Z. physiol. Chem.* **45**, (1905) 120).

d[2]) *Mit Propylendiamin.* α) *Mit der Base.* $PtCl_4,xC_3H_6(NH_2)_2$. α[1]) *Mit 1 Mol.* $C_3H_6(NH_2)_2$. — S. $[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)Cl_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

α[2]) *Mit 2 Mol.* $C_3H_6(NH_2)_2$. — S. $[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)_2Cl_2]Cl_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit dem Chlorhydrat.* $C_3H_6(NH_2)_2.2HCl,PtCl_4$. — Aus mäßig konz. Lsgg. der Bestandteile nach einiger Zeit sehr schöne vierseitige Täfelchen. Viel löslicher als d[1], β). — Gef. 40.25, 40.37 u. 40.55 % Pt (ber. 40.63). A. W. Hofmann (*Ber.* **6**, (1873) 311).

e) *Mit Hydrazinen.* e[1]) *Mit Dimethylhydrazinchlorhydrat.* $2(CH_3)_2N_2H_2.HCl,PtCl_4$. — Hellgelber kristallinischer Niederschlag. E. Fischer (*Ber.* **8**, (1875) 1589). Orangegelbe in W. ll., in A. wl. Prismen. E. Renouf (*Ber.* **13**, (1880) 2171). — Gef. 10.27 % C, 10.71 N, 3.17 H, 36.83 Pt, 40.4 Cl, (ber. 9.01, 10.52, 3.38, 37.09, 40.00). Fischer. [Bei Renouf keine Analysen.]

e[2]) *Mit Diaethylhydrazinchlorhydrat.* $2(C_2H_5)_2N_2H_2.HCl,PtCl_4$. — Aus der alkoh. Lsg. des Chlorhydrats auf Zusatz von $PtCl_4$. — Gelbe feine Nadeln. Man trocknet zur Analyse in der Leere. — Gef. 33.34 % Pt (ber. 33.5). E. Fischer (*Ann.* **199**, (1879) 311).

f) *Mit Pyridin und seinen Homologen.* — *Uebersicht*: f[1]) Mit Pyridin, S. 387. — f[2]) Mit Pikolin, S. 388. — f[3]) Mit Lutidin, S. 391. — f[4]) Mit Collidin, S. 394.

f[1]) *Mit Pyridin.* 1. *Allein.* α) *Mit der Base.* $PtCl_4,xC_5H_5N$. α[1]) *Mit 2 Mol.* C_5H_5N. α[1, α]) *Wasserfrei.* — S. trans- und cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$ bei den Diamminplatinisalzen und $[Pt(C_5H_5N)_4Cl_2]PtCl_6$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

α[1, β]) *Mit* $^2/_3$ *Mol.* H_2O. — S. $[Pt(C_5H_5N)_4Cl_2][Pt(C_5H_5N)Cl_5]_2,2H_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

α[2]) *Mit 4 Mol.* C_5H_5N. — S. $[Pt(C_5H_5N)_4Cl_2]Cl_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit dem Chlorhydrat.* $2C_5H_5N.HCl,PtCl_4$. — Abgeplattete Prismen. Th. Anderson (*Trans. Edinb. Soc.* **20**, II; *Ann.* **80**, (1851) 56). Beim langsamen Verdunsten der Lsg. in konz. HCl unter der Luftpumpe über CaO große stark glänzende dicke Prismen. H. Weidel u. K. Hazura (*Monatsh.* **3**, (1882) 778). Gelb, kristallinisch. F. C. Garrett u. J. A. Smythe (*J. Chem. Soc.* **81**, (1902) 452). Hoch rotgelbe breite Nadeln. R. Meyer u. A. Tanzen (*Ber.* **46**, (1913) 3196). Triklin. a : b : c = 1.5726 : 1 : 0.9842 $\xi = 88^\circ\ 24'$, $\eta = 96^\circ\ 7.3'$, $\zeta = 95^\circ\ 6.9'$. An Kristallen, die mit einem aus Cinchonin gewonnenen Pyridin dargestellt waren, wurden beobachtet die Formen a{100}, c{001}, d{$\bar{2}$01}, m{110}, n{1$\bar{1}$0}, r{111}, p{$\bar{1}$11}, q{$\bar{1}\bar{1}$1}, an mit Pyridin aus animalischem Teer erhaltenen dieselben außer c, m, n, r; Zwillingsbildung nach b{010}. Březina bei Weidel u. Hazura. Die zuerst erwähnten Formen außer c, n, r, q beobachtete auch G. La Valle bei G. Ciamician u. P. Silber (*Atti dei Linc. Rend.* [4] **1**, (1885) I, 124; *Gazz. chim. ital.* **15**, (1885) 190). Negative Bisektrix beinahe senkrecht zu a{100}; optische Achsenebene ziemlich senkrecht zur Zone a m; Achsenwinkel 59° 54' (Na). Březina. Die Angaben von Březina wurden bestätigt von V. von Lang (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **102**, (1893) 883; *Z. Kryst.* **25**, (1895) 527). [Winkelmessungen in den Originalen.] — Schm. ohne Zers. bei 228° bis 230°, Garrett u. Smythe; ohne merkliche Zers. bei 240° bis 242°, A. Ladenburg (*Ann.* **247**, (1888) 5); bei 236°, bei wenig höherer Temp. tritt Zers. ein, W. Königs (*Ber.* **14**, (1881) 1857 *Anm.*); unter Zers. bei 262° bis 264°. Meyer u. Tanzen. Zll. in sd. [h., Weidel u. Hazura] W., weniger l. in A., unl. in Aether. Anderson. L. in einer größeren Menge konz. HCl bei anhaltendem Erhitzen. Weidel u. Hazura. Längeres Kochen mit W. zers. unter Abscheidung goldfarbiger Schuppen. Anderson. [Näheres über diese Zers. s. bei $[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$ unter den Diamminplatinisalzen (Platiaken).] — Ueber die Anwendung der Verb. zur Best. von Pyridin s. M. Delépine u. R. Sornet (*Bull. soc. chim.* [4] **9**, (1911) 706).

			Anderson.		Weidel u. Hazura.		
10C	120	21.03	21.48	20.29	21.46		
2N	28	4.93					
12H	12	2.10	2.30	2.24	2.17		
Pt	197.4	34.60	34.30	34.56		34.24	
6Cl	213.0	37.34					37.61
$2C_5H_5N.HCl,PtCl_4$	570.4	100.00					

	Berechnet	Meyer u. Tanzen.			Ciamician u. Silber.	Williams.
		Gefunden				
C	21.14		21.16		21.05	
H	2.11		2.10		2.27	
Pt	34.33	34.34	34.31	34.30	34.32	34.71

Williams (*Phil. Mag.* [4] **8**, (1854) 211).

γ) *Mit der Base und dem Chlorhydrat.* $C_5H_5N.HCl,PtCl_4,C_5H_5N$. — S. $[Pt(C_5H_5N)Cl_5]H.C_5H_5N$ bei den Monamminplatinisalzen (Platiaken).

2. *Mit Ammoniak.* $PtCl_4,NH_3,C_5H_5N$. — S. $[Pt(NH_3)(C_5H_5N)Cl_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

f²) *Mit Pikolinen.* 1. *Mit der Base.* $PtCl_4,xC_6H_7N$. α) *Mit 1 Mol.* C_6H_7N. [*Pikolin von unbekannter Konstitution.*] — S. $[Pt(C_6H_7N)Cl_4]$ bei den Monamminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit 2 Mol.* C_6H_7N. [*Pikolin von unbekannter Konstitution, β- und γ-Pikolin.*] — S. $[Pt(C_6H_7N)_2Cl_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

2. *Mit dem Chlorhydrat.* $2C_6H_7N.HCl,PtCl_4$. α) *Mit α-Pikolin.* — Krist. ohne erkennbaren Grund bald mit, bald ohne H_2O. A. BAEYER (*Ber.* **12**, (1879) 1322).

α¹) *Wasserfrei.* — B. s. a. unter α²). — Aus α-Pikolin aus Teeröl (rein erhalten aus der Fraktion 128° bis 133° mit Hilfe des Hg-Salzes) stets wasserfrei, sowohl direkt aus konz. Lsgg. wie aus verd. durch allmähliche Abscheidung, bei überschüssigem wie bei unzureichendem $PtCl_4$, aus reinem oder HCl enthaltendem W. umkrist., bei Abscheidung in der Hitze oder in der Kälte. C. STOEHR (*J. prakt. Chem.* [2] 42, (1890) 421). — Bei direktem Ausfällen sechsseitige, meist lang gestreckte mkr. Täfelchen; in schönster Ausbildung beim langsamen Kristallisieren aus verd. wss. Lsg. unter Zusatz einiger Tropfen HCl: so zum Teil sehr große meist tafelförmig ausgebildete glänzende Kristalle. STOEHR. Aus der sehr stark mit HCl versetzten Lsg. morgenrote stark glänzende große kristallwasserfreie Prismen. H. WEIDEL (*Ber. Wien. Akad.* [II] 79, (1879) 865; *Ber.* 12, (1879) 2009). Aus wss. Lsg. nach mehrtägigem Stehen in der Leere gut ausgebildete kleine Kristalle. O. LANGE (*Ber.* 18, (1885) 3438); A. LADENBURG (*Ann.* **247**, (1888) 7). Nach mehrfachem Umkristallisieren gelbe große Platten. N. COLLIE u. W. S. MYERS (*J. Chem. Soc.* 61, (1892) 727). Orangerote, F. C. GARRETT u. J. A. SMYTHE (*J. Chem. Soc.* **81**, (1902) 452), vorzüglich ausgebildete, H. FRESE (*Z. angew. Chem.* **1903**, 11), Kristalle. — Schief prismatisch. a : b : c = 0.9185 : 1 : 0.9279. ac = 116° 10′. Beobachtete Formen {110}, {001}, {241}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 82° 40′, (110) : (001) = 70° 40′, (241) : (001) = 63° 30′, (110) : (241) = 18° 10′, ($\bar{1}$10) : (241) = 84° 23′. DITSCHEINER bei WEIDEL. An einem von H. GOLDSCHMIDT u. E. J. CONSTAM (*Ber.* **16**, (1883) 2976) erhaltenen Prod. bestätigt durch S. WLEÜGEL bei GOLDSCHMIDT u. CONSTAM. Das von STOEHR dargestellte Salz untersuchte K. HAUSHOFER bei STOEHR kristallographisch. — Schm. bei 178°, LANGE, LADENBURG, E. DÜRKOPF u. M. SCHLAUGK (*Ber.* **21**, (1888) 298); scharf und unter Zers. bei 183°, FRESE; unter Zers. bei 194°, GARRETT u. SMYTHE; bei 195°, STOEHR; 216° bis 217°. COLLIE u. MYERS. [Die hohen Schmpp. sind durch Umwandlung in $[Pt(C_6H_7N)Cl_5]H.C_6H_7N$ und $[Pt(C_6H_7N)_2Cl_4]$ zu erklären.] Zll. in W., LANGE, LADENBURG; 1 T. in 25 bis 26 T. mit HCl angesäuertem. STOEHR.

	Berechnet	Gefunden: COLLIE u. MYERS.	STOEHR.	GARRETT u. SMYTHE.	FRESE.	GOLDSCHMIDT u. CONSTAM.	LANGE.
C	24.19	24.27					
H	2.69	3.13					
Pt	32.55	32.61	32.50	32.65	32.67	32.58	32.69

α²) *Mit 1 Mol.* H_2O. — Aus $PtCl_4$ und dem Chlorhydrat von unreinem α-Pikolin (Sdp. 128° bis 134°). STOEHR (*a. a. O.*, 422). — Kleine glänzende Kristalle. STOEHR. Aus der mäßig konz. etwas angesäuerten Lsg. gelbe, wenig glänzende große prismenförmige Tafeln, die bei häufigerem Umkristallisieren zwar wieder von gleicher Zus., aber von anderem Habitus erhalten werden. WEIDEL. Schief prismatisch. a : b = 1.0548 : 1. ac = 102° 6′. Beobachtete Formen {001}, {110}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 91° 46′, (110) : (001) = 81° 35′, (110) : ($\bar{1}\bar{1}$0) = 88° 36′, ($\bar{1}$10) : (001) = 98° 45′. DITSCHEINER bei WEIDEL. Gibt das H_2O bei 194° ab. Schmp. 195°. STOEHR. — Gef. 3.10 % H_2O (ber. 2.93), STOEHR, 2.93 u. 2.90 % H_2O (ber. 2.88), nach dem Trocknen bei 110° 32.62 % Pt, 35.31 Cl (ber. 32.98, 35.59). WEIDEL.

α^3) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Einmal beim längeren Stehen der Lsgg. der Bestandteile. — Hellrote in W. ll. Prismen. — Gef. 23.17% C, 2.69 H, 30.83 Pt, 5.33 H_2O (ber. 22.81, 2.53, 30.79, 5.70). E. SEYFFERTH (*J. prakt. Chem.* [2] **34**, (1886) 248).

β) *Mit β-Pikolin.* β^1) *Wasserfrei.* — Einmal beim Umkristallisieren von β^2). — Gef. 32.7% Pt (ber. 33.0). A. BAEYER (*Ann.* **155**, (1870) 287). [S. a. unter β^2).]

β^2) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Verd. Lsg. von $PtCl_4$ erzeugt in der salzsauren Lsg. der Base einen erst nach und nach auftretenden und zunehmenden Nd. von regelmäßig vierseitig begrenzten oder auch lang gestreckten mkr. Rhomben mit abgestumpfter Ecke. Beim allmählichen Abscheiden aus h. bereiteter wss. Lsg. (am schönsten bei Zusatz einiger Tropfen HCl) sehr einfach und scharf ausgebildete Kristalle mit stark glänzenden Flächen. C. STOEHR (*Ber.* **20**, (1887) 2730 [I]). Bestätigt wurden diese und die folgenden Angaben von STOEHR durch F. BACHÉR (*Ber.* **21**, (1888) 293). Kurze dicke Prismen, die beim Umkristallisieren ihren Habitus verändern, BAEYER (*a. a. O.*, 286, 291); von der Farbe des $K_2Cr_2O_7$. BAEYER; WEIDEL (*a. a. O.*, 2010). Bei langsamem Verdunsten einer nicht zu stark konz. Lsg. große stark glänzende prismatische Kristallkörner, bei schnellem Kristallisieren aus konz. Lsgg. Nadeln. WEIDEL. Orangegelbe Nadeln. A. HESEKIEL (*Ber.* **18**, (1885) 3093). Lange feine Prismen. J. MOHLER (*Ber.* **21**, (1888) 1009). Kleine gut ausgebildete Prismen. A. LADENBURG (*Ann.* **247**, (1888) 9). Ist leicht in großen glänzenden Kristallen zu erhalten. C. STOEHR (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 26 [III]). — Monoklin. P. GROTH bei BAEYER; HJORTDAHL bei HESEKIEL; LADENBURG; H. TRAUBE bei STOEHR; H. FOCK bei C. STOEHR (*J. prakt. Chem.* [2] **43**, (1891) 154 [II]). Triklin. FOCK bei STOEHR (III, 28). a : b : c = 0.9089 : 1 : 0.6641; $\gamma = 81^0\ 7'$. GROTH. [Wegen weiterer kristallographischer Daten sei auf die angeführten Originale verwiesen.] Die Angaben von DITSCHEINER bei WEIDEL, nach dem die Verb. prismatisch krist., beruhen wohl auf einer Verwechslung. HESEKIEL. — Wird an der Luft nach wochenlangem Liegen matt, schnell im Exsikkator über $CaCl_2$ oder H_2SO_4 unter Verlust von Kristallwasser. Verliert in 40 Stunden über H_2SO_4 1 Mol. H_2O, bei 100° nichts mehr, STOEHR (I), LADENBURG; bei 120° noch 3%, STOEHR (I); bei 120° in 2 Stunden 2.48%, in 3 Stunden (nach 24-stündigem Trocknen im Exsikkator) 1 Mol. H_2O. BAEYER. Schm. bei 191°, LADENBURG, 193° (unter Zers.), J. MOHLER (*Ber.* **21**, (1888) 1009), 195°, STOEHR (I), 197° bis 198° (nach dem Trocknen bei 100°), A. LADENBURG u. J. SIEBER (*Ber.* **23**, (1890) 2727), in wasserfreiem Zustande bei 201° bis 202°, STOEHR (II), P. SCHWARZ (*Ber.* **24**, (1891) 1678), unter lebhafter Entw. von Gas, STOEHR (III), 214°. HESEKIEL. Schm. bei 214° erst nach dem Verlust von 1 Mol. HCl. LADENBURG. Ll. in h. W., mäßig l. in k. W., kaum l. in Alkohol. STOEHR (I). Geht [in trocknem Zustand und in wss. Lsg.] beim Erhitzen unter Verlust von HCl in $[Pt(C_6H_7N)Cl_5]H.C_6H_7N$, STOEHR (I), LADENBURG, bzw. $[Pt(C_6H_7N)_2Cl_4]$ über, viel schneller als die α-Verbindung. STOEHR (III, 29). [S. hierzu die allgemeinen Angaben über die Anderson'sche Rk. bei $[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$ unter den Diamminplatinisalzen (Platiaken).]

	Berechnet[1])	BAEYER. (α)	BAEYER. (β)	BAEYER. (γ)	BEHREND u. STOEHR.[2])		HESEKIEL.
				Gefunden			
C	24.80	24.7	24.15	24.8			23.97
H	2.69	2.79	2.9	3.0			2.86
Pt	32.99	32.8	32.8	32.7	32.70	32.67	32.87

[1]) Ber. von HESEKIEL. — [2]) *J. prakt. Chem.* [2] **42**, (1890) 419, nach dem Trocknen bei 100° bis 105°.

	Berechnet [1])	Ladenburg.	Stoehr (I). Gefunden	Weidel. (δ)
C	24.21	23.97		
H	2.69	2.86		
Pt	32.69	32.87	32.7	32.32
Cl	35.59			35.66

	Ladenburg u. Sieber. Berechnet [2])		Behrend u. Stoehr. Gefunden		Weidel.		Stoehr.	Baeyer.
C	23.48	23.54						
H	2.61	2.99						
Pt	31.69	31.72						
H_2O	2.93	2.81	3.32	2.95	2.83	2.81	2.85	2.9

[1]) Ber. von Ladenburg, die Zahl für Cl von Weidel. — [2]) Ber. von Ladenburg u. Sieber. (α) [s. S. 389] mit Pikolin aus Acroleinammoniak erhaltenes Prod. vor, (β) nach dem Umkristallisieren. — (γ) mit Pikolin aus Tribromallyl. — (δ) nach dem Trocknen bei 110°.

γ) *Mit γ-Pikolin.* — Gelbe Nadeln. A. Ladenburg (*Ber.* **21**, (1888) 287 [I]). Blättchen, K. E. Schultze (*Ber.* **20**, (1887) 413); vierseitige. A. Behrmann u. A. W. Hofmann (*Ber.* **17**, (1884) 2698). Aus h. W. gut umkristallisierbar. O. Lange (*Ber.* **18**, (1885) 3439). Verliert nach dem Trocknen in der Leere bei 140° nicht an Gewicht. Behrmann u. Hofmann. Das orangegelbe Salz wird beim Erhitzen gegen 200° hellgelb und schm. bei 235° bis 237° oder 239° bis 240° (je nach der Schnelligkeit des Erhitzens) unter Schäumen zu einer braunen das Glas überziehenden Schicht. S. Gabriel u. J. Colman (*Ber.* **35**, (1902) 2850). Schmp. 231° (unter Zers.), Ladenburg (I; *Ann.* **247**, (1888) 12 [II]), 225° bis 226°, Lange, 222° (unter starkem Aufschäumen). Schultze. [Wegen der Differenz der Schmpp. s. die Notiz bei der α-Pikolin-Verb.]. Zwl., Behrmann u. Hofmann, Schultze; wl., Lange, wl. in k. Wasser. Ladenburg (II).

	Berechnet	Behrmann u. Hofmann.		Ladenburg (I u. II).	Lange. (Gefunden)		Schultze.
C	24.08	24.37			24.50*)		
H	2.68	3.20			2.96*)		
Pt	32.94		32.85	32.67	32.59*)	32.82	32.72

*) Diese Zahlen auch bei Ladenburg (II).

δ) *Mit Pikolin von fraglicher Konstitution und Gemengen verschiedener Pikoline.* — Man gibt Pikolin zu überschüssige HCl enthaltender Lsg. von $PtCl_4$, reinigt von überschüssigem Pikolin durch nochmaliges Lösen der Kristalle in verd., HCl enthaltender $PtCl_4$-Lsg., wäscht mit A. und Ae. und trocknet bei 100°. Th. Anderson (*Trans. Edinb. Soc.* 16; *Ann.* **60**, (1846) 92, 98). Man fügt zu alkoh. Pikolin-Lsg. (aus Piperin) überschüssige HCl, versetzt mit alkoh. Lsg. von $PtCl_4$, wäscht mit A. und Ae. und trocknet bei 100°. Th. Wertheim (*Ber. Wien. Akad.*; *Ann.* **70**, (1849) 63). — Orangefarbige lange feine Nadeln. Anderson. Orangegelbe äußerst zarte Federchen. Wertheim. Gelbe Nadeln. H. Vohl (*Arch. Pharm.* **194**, (1870) 233). Viel leichter l. in W. und A. als die Anilinverb. (1 T. in 4 T. sd. W.). Anderson. Die Zers. zu $[Pt(C_6H_7N)_2Cl_4]$ [die auch Vohl beobachtete] erfolgt bei 8- bis 10-tägigem Kochen, bei Zusatz von etwas Pikolin zur Lsg. in einigen Stunden. Th. Anderson (*Ann.* **96**, (1855) 203).

		Anderson.			Williams.		Wertheim.	
C	24.07	24.09					23.39	
N	4.73							
H	2.67	3.05					2.94	
Pt	32.94		32.54	32.52	32.22	32.69	32.30	32.95
Cl	35.59							
$2C_6H_7N.HCl,PtCl_4$	100.00							

	Vohl.		Church u. Owen.		
Pt	33	33.01	32.97	32.98	32.95
Cl	35.49				

Williams (*Phil. Mag.* [4] 8, (1854) 211). — A. H. Church u. E. Owen (*Phil. Mag.* [4] **20**, (1860) 116).

3. *Mit der Base und dem Chlorhydrat.* $C_6H_7N.HCl,PtCl_4,C_6H_7N$. *Mit der β-Verbindung.* — S. $[Pt(C_6H_7N)Cl_5]H.C_6H_7N$ bei den Monamminplatinisalzen (Platiaken).

f[3]) *Mit Lutidinen.* 1. *Mit der Base.* $PtCl_4,2C_7H_9N$. *Mit der β-Aethyl-Verbindung.* — S. $[Pt(C_7H_9N)_2Cl_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

2. *Mit dem Chlorhydrat.* $2C_7H_9N.HCl,PtCl_4$. *α) Mit Dimethylpyridin.* *α¹) Mit der α-γ(2-4)-Verbindung.* — Orangerote, am Licht ohne Gew.-Verlust matt werdende Kristalle. F. C. GARRETT u. J. A. SMYTHE (*J. Chem. Soc.* **81**, (1902) 453). Aus W. bräunliche oder dunkel orangefarbige Tafeln. A. HANTZSCH (*Ber.* **17**, (1884) 2909). Beim Verdampfen der Lsg. orangegelbe Prismen, beim langsamen Verdunsten glänzende derbe Tafeln. A. LADENBURG mit C. F. ROTH (*Ber.* **18**, (1885) 915); A. LADENBURG (*Ann.* **247**, (1888) 36 [I]). Rhomboeder. Isomorph mit $2C_2H_5NH_2.HCl,PtCl_4$. V. VON LANG (*Ber. Wien. Akad.* [II] **55**, 408; *J.-B.* **1867**, 490). — Schm. scharf unter lebhafter Zers. bei 216° bis 217°, HANTZSCH; beim gelinden Erhitzen bei 216°, beim schnellen unter Zers. bei 223°, GARRETT u. SMYTHE; unter Zers. bei 220° bis 230°, LADENBURG u. ROTH, LADENBURG (I), 231°. A. LADENBURG (*Ber.* **21**, (1888) 286 [II]). Zll. in k. Wasser. HANTZSCH.

	Berechnet	HANTZSCH.	GARRETT u. SMYTHE.	LADENBURG, ROTH.	LADENBURG (II).	HANTZSCH.*)
				Gefunden		
C	26.9	26.8				
H	3.2	3.4				
Pt	31.3	31.2	31.49	31.21	32.67	31.26
Cl	34.0		33.78			

C, H und Pt ber. von HANTZSCH, Cl von GARRETT u. SMYTHE. — *) HANTZSCH (*Ann.* **215**, (1882) 57).

α²) Mit der α-β'(2-5)-Verbindung. *α²,α) Wasserfrei.* — Schm. unter Zers. bei 238°. GARRETT u. SMYTHE (*a. a. O.*, 454).

	Berechnet	GARRETT u. SMYTHE. Gefunden	
C	26.93	27.14	26.79
H	3.21	3.17	3.36
Pt	31.24	30.62	

α²,β) Mit 2 Mol. H_2O. — Orangerote Kristalle. GARRETT u. SMYTHE. Schm. unter Aufschäumen bei 160° bis 192°, F. B. AHRENS u. GORKOW (*Chem. Ztschr.* **2**, 414; *C.-B.* **1903** I, 1034); bei 195° bis 216°. — Gef. 5.44% H_2O (ber. 5.46). GARRETT u. SMYTHE.

α³) Mit der α-α'(2-6)-Verbindung. — Orangerote Kristalle mit verschiedenen Formen. [S. das Original]. W. EPSTEIN (*Ann.* **231**, (1885) 21). Aus mäßig verd. Lsg. orangerote stark lichtbrechende Kristalle. LADENBURG (I, 31). Aus W. orangerote kompakte sechsseitige Prismen, M. CONRAD u. W. EPSTEIN (*Ber.* **20**, (1887) 163); aus h. W. dicke Prismen. F. ENGELMANN (*Ann.* **231**, (1885) 55). Fällt auf Zusatz von $PtCl_4$ zur salzsauren Lsg. der Base erst nach einiger Zeit in orangeroten stark lichtbrechenden kleinen Kristallen, aus der stark eingedampften Lsg. in matteren weniger scharf begrenzten. C. F. ROTH u. O. LANGE (*Ber.* **19**, (1896) 788). Gut krist. GARRETT u. SMYTHE (*a. a. O.*, 454). Monoklin. $a:b:c = 0.8921:1:0.6601$. $\beta = 81° 54^1/_2'$. a {100}, m {110}, b {010}, c {001}, d {$\bar{1}$01}, x {121}, y {$\bar{1}$21}. E. KALKOWSKY bei F. GRÜNLING (*Z. Kryst.* **13**, 30; *C.-B.* **1888**, 39) und bei ROTH u. LANGE. Weitere kristallographische Angaben von LIWEH bei LADENBURG (*Ber.* **20**, (1887) 227); GROTH; HJORTDAHL. — Schmp. 208°, ROTH u. LANGE, LADENBURG, CONRAD u. EPSTEIN; 210° (unter Zers.), GARRETT u. SMYTHE; 215° bis 216°. EPSTEIN; ENGELMANN. Mäßig l. [l., EPSTEIN, etwas schwerer als in h., LADENBURG] in k., leichter l. [sll., EP-

stein, ll., Ladenburg, Conrad u. Epstein] in h. W., namentlich in stark salzsaurer Lösung. Roth u. Lange. Selbst in sd. A. nicht merklich löslich. Epstein.

	Berechnet	Epstein.		Roth u. Lange.	Garrett u. Smythe.	Liweh.	Conrad u. Epstein.	Engelmann.
		Gefunden						
C	26.95	27.07				26.40*)	27.32	26.88
H	3.21	3.36				3.33*)	3.58	3.52
Pt	31.20	31.68	31.43	31.13*)	31.22		31.10	30.96

*) Diese Zahlen auch bei Ladenburg.

α^4) *Mit der β-γ(3-4)-Verbindung.* $\alpha^{4,\alpha}$) *Wasserfrei.* — S. unter $\alpha^{4,\beta}$). — Gef. 31.4% Pt (ber. 31.2). F. B. Ahrens (*Ber.* **29**, (1896) 2997).

$\alpha^{4,\beta}$) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Glänzende Kristalle, die bei 205° unter Zers. schm., den Rest des H_2O erst bei 230° abgeben und in W. zll. sind. — Gef. 29.57% Pt, 5.3 H_2O (ber. 29.48, 5.4). Ahrens.

α^5) *Mit der β-β' (3-5)-Verbindung.* — Dunkelrote Nadeln und Blätter. Schm. unter Zers. bei 255° bis 266°. Wl. in k. W. — Gef. 27.09% C, 3.53 H, 30.99 Pt (ber. 26.97, 3.21, 31.14). E. Dürkopf u. H. Göttsch (*Ber.* **23**, (1890) 1113).

β) *Mit Aethylpyridin.* β^1) *Mit der α-Verbindung.* — Orangegelbe kleine sechs- oder achtseitige Täfelchen. A. Ladenburg (*Ber.* **16**, (1883) 2061 [I]). Gut ausgebildete Kristalle. A. Ladenburg (*Ber.* **20**, (1887) 1651 [III]). Orangegelbe Tafeln oder Kristalle von oktaedrischem Habitus. A. Ladenburg (*Ann.* **247**, (1888) 16 [IV]). Aus wss. Lsg. bei schnellem Abscheiden vierseitige Blättchen, bei langsamem Verdunsten größere glänzende tafelförmige oder prismatische Kristalle, aus abs. A. hellgelbe äußerst dünne glänzende Blättchen. C. Stoehr (*Ber.* **22**, (1889) 1128). Wahrscheinlich rhombisch. Ladenburg (I). — Schm. unter Zers. und Entw. von Gas bei 160° bis 161°, Stoehr, unter Aufschäumen bei 163° bis 165°, Ladenburg (III), unter Zers. bei 164°, Ladenburg (IV), unter Aufschäumen bei 165° bis 167°, A. Ladenburg (*Ber.* **32**, (1899) 44 [V]), bei 168° bis 170°. A. Ladenburg (*Ber.* **18**, (1885) 2962 [II]). Sll. in W., Ladenburg (IV), ll. Ladenburg (III); Stoehr. Swl. selbst in sd. abs. Alkohol. Stoehr.

	Berechnet	Ladenburg (I, IV).	Ladenburg (III).	Stoehr.	Ladenburg (V).
		Gefunden			
C	26.96	26.44	26.55		
H	3.21	3.63	3.44		
Pt	31.27	31.43		31.0	31.29

β^2) *Mit der β-Verbindung.* — Aus der Lsg. der Base in konz. HCl auf Zusatz von $PtCl_4$ orangeroter Nd., aus der Lsg. in konz. HCl beim langsamen Verdunsten unter der Luftpumpe gelbrote prächtig glänzende monokline Tafeln. H. Weidel u. K. Hazura (*Monatsh.* **3**, (1882) 781). Orangerote Tafeln. W. Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* **91**, (1880) 296; *Ann. Chim. Phys.* [5] **27**, (1882) 465). Stets wasserfreie rote glänzende, C. Stoehr (*J. prakt. Chem.* [2] **43**, (1891) 155 [I]), tafelförmige Kristalle. C. Stoehr (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 37 [II]). Oktaedrisch erscheinende Kristalle, beim Umkristallisieren monokline Tafeln oder Prismen. A. Ladenburg (*Ann.* **301**, (1898) 151). Monoklin. a : b : c = 1.9064 : 1 : 0.7511; η = 120° 34.6'. Beobachtete Formen b{010}, c{001}, g{011}, d{201}, m{110}, p{$\bar{1}$11}. (010) : (110) = 51° 59', (001) : (201) = 83° 31', (110) : (001) = 66° 23', (001) : ($\bar{1}$11) = 59° 0', (001) : (011) = 32° 50'. Optische Achsen in der Symmetrieebene. Březina bei Weidel und Hazura. Bestätigt durch Milch bei Ladenburg. — Schm. bei 196°, Ladenburg, unter lebhafter Zers. und Entw. von Gas bei 208° bis 209°. Stoehr (I, II). [208° ist nach Ladenburg der Schmp. der γ-Verb.!] Ll. in h. W., Weidel u. Hazura; in W.

anscheinend schwerer, STOEHR (I), etwas leichter l., STOEHR (II), als das Pikolinsalz. In konz. HCl erst bei längerem Erwärmen löslich. WEIDEL u. HAZURA. Sd. W., OECHSNER DE CONINCK, anhaltendes Kochen der wss. Lsg., STOEHR (II), führt in $[Pt(C_7H_9N)_2Cl_4]$ [s. dieses bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken)] über.

		C. GR. WILLIAMS.[2])	WEIDEL u. HAZURA.				LADENBURG.	STOEHR (II).
C	26.81[1])	26.94	26.99					
N	5.56					4.57		
H	3.19	3.36	3.31					
Pt	31.51	31.14		30.92			31.14	31.17[3])
Cl	32.93				34.25			
$2C_7H_9N.HCl,PtCl_4$	100.00							

	Berechnet[4])	OECHSNER DE CONINCK. Gefunden				OECHSNER DE CONINCK.[6])			
C	26.84		26.57				26.62		
H	3.20		3.40					3.41	
Pt	31.47	31.20		31.35[5])	31.38[5])	31.10	31.21	31.23	31.27

[1]) Ber. von ANDERSON [s. bei γ)]. — [2]) *Chem. Gaz.* **1855**, 301, 325; *J. prakt. Chem.* **66**, (1855) 337. [Wohl ein Gemenge der β-Verb. mit anderen Lutidinen.] — [3]) Diese Zahl auch bei L. BEHREND und C. STOEHR (*J. prakt. Chem.* [2] 42, (1890) 420). — [4]) Ber. von OECHSNER DE CONINCK. — [5]) *a. a. O.*, 509. — [6]) *Compt. rend.* **92**, (1881) 413; *Bull. soc. chim.* [2] **35**, (1881) 299.

β^3) *Mit der γ-Verbindung.* — Aus h. W. leicht rein in gut ausgebildeten Tafeln, LADENBURG (II, 2964; IV, 19); aus mit wenig HCl versetztem W. sehr glänzende Blätter oder undeutlich ausgebildete Prismen. A. LADENBURG (*Ber.* **32**, (1899) 45 [VI]). Schmp. 208°, LADENBURG (II, IV), 213°. LADENBURG (VI). Zwl. in W., LADENBURG (II), wl., LADENBURG (IV), swl. LADENBURG (VI).

	Berechnet	LADENBURG (II). Gefunden	LADENBURG (VI).
C	26.98	27.07*)	
H	3.21	3.76*)	
Pt	31.27	31.18	31.28

*) Auch bei LADENBURG (IV).

Ein in W. zll. Doppelsalz mit einem durch Erhitzen von Pyridin und Aethylchlorid auf 100° erhaltenen Lutidin vom Schmp. 223° bis 224° [wobei es sich nur um ein bereits teilweise in $[Pt(C_9H_7N)_2Cl_4]$ umgewandeltes Prod. handeln kann], mit 27.3 % C, 3.2 H, 30.7 Pt (ber. 27.0, 3.2, 31.0) erwähnen J. FERNS und A. LAPWORTH (*J. Chem. Soc.* **101**, (1912) 273).

γ) *Mit Lutidin von fraglicher Konstitution und Gemengen verschiedener Lutidine.* — Scharf begrenzte, aber auch unregelmäßige und durcheinander gewachsene quadratische Tafeln. TH. ANDERSON (*Trans. Edinb. Soc.* 20, II; *Ann.* **80**, (1851) 58 [I]). Granatrote rhombische Tafeln. ANDERSON (*Phil. Mag.* [4] **9**, (1885) 145; *Ann.* **94**, (1855) 364 [II]). Dunkelorangegelbe sehr regelmäßige flache quadratische Tafeln. A. H. CHURCH u. E. OWEN (*Phil. Mag.* [4] **20**, (1860) 117). Orangerote große Tafeln. H. VOHL (*Arch. Pharm.* **194**, (1870) 233). — Sll. in k. W., ANDERSON (I), wl., ANDERSON (II), weniger l. als Anderson's Prod., CHURCH und OWEN; noch leichter l. in sd. W., anscheinend auch sll. in überschüssiger HCl, ANDERSON (I); unl. in einem Gemisch von A. und Aether. ANDERSON (II).

		ANDERSON (I).							ANDERSON (II).
C	26.81	26.41				26.30			26.33
N	5.56								
H	3.19	3.33				3.16			2.92
Pt	31.51	31.51	31.67	31.50	31.52	31.55	31.45	31.35	31.62
Cl	32.93								
$2C_7H_9N.HCl,PtCl_4$	100.00								

	Berechnet	VOHL.	WILLIAMS. Gefunden			CHURCH u. OWEN.			
Pt	31.51	31.48	31.81	31.48	31.70	31.33	31.40	31.31	31.32
Cl		34							

WILLIAMS (*Phil. Mag.* [4] **8**, (1854) 211).

3. *Mit der Base und dem Chlorhydrat. Mit der β-Aethyl-Verbindung.* $C_7H_9N.HCl,PtCl_4,C_7H_9N$. — S. $[Pt(C_7H_9N)Cl_5]H.C_7H_9N$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

f[4]) *Mit Collidinen.* 1. *Mit der Base. Mit der β-Methyl-γ-Aethyl-Verbindung.* [? s. A. CALM und K. VON BUCHKA (*Die Chemie des Pyridins und seiner Derivate, Braunschweig* 1889/91, 75).] — $PtCl_4,2C_8H_{11}N$. — S. $[Pt(C_8H_{11}N)_2Cl_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

2. *Mit dem Chlorhydrat.* $2C_8H_{11}N.HCl,PtCl_4$. α) *Mit Trimethylpyridin.* α[1]) *Mit der α-β-γ (2-3-4)-Verbindung.* — Aus den Bestandteilen. — Aus wss. Lsg. gelbe kurze Prismen. Schmp. 211° bis 212°. J. GUARESCHI (*Atti di Torino* 35; *C.-B.* 1900 I, 1161).

α[2]) *Mit der α-γ-β'(2-4-5)-Verbindung. Mit 1 Mol. H_2O.* — Rote Kristalle. Gibt das H_2O bei 100° ab, schäumt bei 205° lebhaft auf. — Gef. 28.66% C, 4.2 H, 28.96 Pt, 2.51 H_2O (ber. 28.74, 3.9, 29.04, 2.7). F. B. AHRENS (*Ber.* 29, (1896) 2999).

α[3]) *Mit der α-γ-α'(2-4-6)-Verbindung.* — Fällt auf Zusatz von $PtCl_4$ zum Chlorhydrat der Base sofort aus. Aus W. ohne großen Verlust umkristallisierbar. E. DÜRKOPF (*Ber.* 21, (1888) 2715). — Gelber kristallinischer Niederschlag. A. HANTZSCH (*Ueber die Synthese pyridinartiger Verbb. aus Acetessigester und Aldehydammoniak, Habilitationsschr., Leipzig; Ann.* 215, (1882) 35). Hell orangegelber kristallinischer Nd., der aus HCl und mit wenig konz. HCl versetztem A. gut umkristallisierbar ist. P. RIEHM (*Ann.* 238, (1887) 18, 23). Orangerote Kristalle. F. C. GARRETT und J. A. SMYTHE (*J. Chem. Soc.* 81, (1902) 455). Auch dargestellt [Näheres fehlt] von F. B. AHRENS (*Ber.* 28, (1895) 796). Schm. bei 217°, J. N. COLLIE (*J. Chem. Soc.* 71, (1897) 308), unter Zers. bei 223° bis 224°. GARRETT und SMYTHE. Wird über 200° zers., kocht bei 245° auf unter Entw. von HCl, RIEHM; wird bei 240° völlig verkohlt. DÜRKOPF. Zwl., RIEHM, verhältnismäßig wl., DÜRKOPF, in W.; ll. in k. HCl. RIEHM.

	Berechnet	DÜRKOPF.			HANTZSCH.	Gefunden		RIEHM.			COLLIE.
C	29.34	29.5	29.7	29.8	29.21	29.49	29.50	29.05	29.40	29.79	29.4
N	4.28						4.42			4.57	
H	3.67	4.1	4.1	3.9	4.03	3.98	3.95	3.82	3.89	3.82	3.9
Pt	30.17	29.4	29.6		30.04	30.07	30.29		30.07	30.21	29.9
Cl	32.7										33.1

Berechnet von RIEHM, die Zahl für Cl von COLLIE.

β) *Mit Methylaethylpyridin.* β[1]) *Mit der α(2)-Methyl-γ(4)-Aethylverbindung.* — Rotbrauner viskoser unkristallisierbarer, A. RICHARD (*Bull. soc. chim.* [2] 32, (1879) 488), dunkelgelber amorpher Nd. W. OECHSNER DE CONINCK (*Ann. Chim. Phys.* [5] 27, (1882) 509). Scheidet sich bei einer gewissen Konz. in öligen Tropfen ab, die von h. W. aufgenommen werden. Trocknet unter der Luftpumpe zu einem gelben durchsichtigen Firnis ein. H. WEIDEL u. B. PICK (*Monatsh.* 5, (1884) 660). Aus h. W. rotgelbe tafelförmige Kristalle vom Schmp. 190°. SCHULTZ (*Ber.* 20, (1887) 2720); A. LADENBURG (*Ann.* 247, (1888) 47). — Unl. in W., RICHARD, wl. in k. W., SCHULTZ, LADENBURG, l. in h. W., WEIDEL u. PICK; unl. in Säuren, RICHARD, l. in verd. und konz. HCl. WEIDEL u. PICK.

	Berechnet	OECHSNER DE CONINCK.	Gefunden	LADENBURG.
C	29.35		29.02	29.64
H	3.66		3.87	3.89
Pt	30.12	29.90		29.93

β^2) *Mit der α(2)-Methyl-β'(5)-Aethylverbindung.* — Aus der angesäuerten Lsg. der Bestandteile. H. VOHL (*Arch. Pharm.* **194**, (1870) 235). — Große Kristalle, A. BAEYER (*Ber.* **2**, (1869) 400); beim Vermischen konz. Lsgg. Nadeln, beim Verdunsten verdünnterer orangerote Prismen, E. ADOR u. A. BAEYER (*Ann.* **155**, (1870) 296, 302); dunkelorangegelbe, anscheinend rhombische Tafeln, A. HESEKIEL (*Ber.* **18**, (1885) 3096); orangerote Prismen und hell orangerote rechtwinklige Tafeln, fein zerrieben gelb. F. AUERBACH (*Ber.* **25**, (1892) 3487, 3489). Triklin. GROTH bei ADOR u. BAEYER. S. a. die kristallographischen Angaben von MILCH bei AUERBACH. — Verwittert [nicht, AUERBACH] schnell an der Luft, indem es sich hellgelb färbt. HESEKIEL. Ist bei 100° noch glänzend, wird beim Erhitzen dunkelrot, beim Erkalten wieder gelb. AUERBACH. Schmp. 180°, HESEKIEL, 182° bzw. 183° (ohne Zers. bzw. unter lebhafter Entw. von Gas). AUERBACH. Ll. in W., ADOR u. BAEYER, AUERBACH; in 1 T. W. von 60° 0.0500 bzw. 0.0495 g (während sich ebenso nur 0.0213 g der Verb. mit Collidin aus Cinchonin (WILLIAMS) lösen). RICHARD. Unl. in A. und Aether. ADOR u. BAEYER. Setzt sich beim Kochen nicht unter Verlust von HCl [s. dagegen β^4)] um. ADOR u. BAEYER; AUERBACH.

		ADOR u. BAEYER.			AUERBACH.	
	Berechnet			Gefunden		
C	29.31	29.3	29.4	29.3	29.81	29.59
H	3.66	3.78	3.4	3.9		3.93
Pt	30.2	30.0	30.0	30.2		

β^3) *Mit der α(2)-Methyl-α'(6)-Aethylverbindung.* — Tafelförmige anscheinend trikline Kristalle. Schmp. 173° bis 174°. Wl. in k., ll. in h. W. — Gef. 29.16% C, 3.73 H, 30.01 Pt (ber. 29.37, 3.67, 30.21). SCHULTZ; LADENBURG (*a. a. O.*, 46).

β^4) *Mit der β(3)-Methyl-γ(4)-Aethylverbindung.* — [?, s. CALM u. VON BUCHKA (*Die Chemie des Pyridins und seiner Derivate, Braunschweig* 1889/91, 75).] — Dunkelorangerotes kristallinisches Pulver. Sd. W. wandelt unter Verlust von 2 Mol. HCl in $[Pt(C_8H_{11}N)_2Cl_4]$ um. W. OECHSNER DE CONINCK (*Compt. rend.* **91**, (1880) 296; *Ann. Chim. Phys.* [5] **27**, (1882) 472, 510).

		OECHSNER DE CONINCK.			
	Berechnet		Gefunden		
C	29.36			29.05	29.80
H	3.65			3.93	3.70
Pt	30.12	30.05	29.92	30.18	

γ) *Mit Propylpyridin.* γ^1) *Mit der α(2)-Verbindung.* $\gamma^{1,\alpha}$) *Mit Normal-Propyl.* [*Conyrin.*] — Beim langsamen Verdunsten der Lsg. große Kristalle. LADENBURG (*a. a. O.*, 20). — Monoklin. Bald von tafelförmiger Gestalt durch Vorwalten der Basis {001}, bald von mehr kubischer Form durch gleiche Ausbildung von {001} und {100}. a : b : c = 1.0622 : 1 : 1.5356. β = 87° 13'. (001) : (100) = *87° 13', (111) : (11̄1) = *80° 54', (001) : (111) = *63° 4', (001) : (012) = 37° 28', (001) : (111̄) = 66° 8', (111) : (111̄) = 50° 41', (100) : (111̄) = 52° 44', (111) : (012) = 41° 8', (1̄11) : (1̄1̄1) = 83° 30'. WLEUGEL. Die Winkel wurden ebenfalls gemessen von LIWEH [s. das Original]. Durch die Basis sind die optischen Achsen sichtbar; die Verbindungslinie beider läuft parallel der Kombinationskante {100} {001}. WLEUGEL. Schmp. 159° bis 160°, LADENBURG, 172°. E. LELLMANN u. W. O. MÜLLER (*Ber.* **23**, (1890) 682).

			HOFMANN.		LELLMANN u. MÜLLER.	
16C	192	29.35	29.42			29.91
2N	28	4.28				4.14
24H	24	3.67	3.77			
Pt	197	30.13		29.93	30.19	29.71
6Cl	213	32.57				
$2C_8H_{11}N.HCl,PtCl_4$	654	100.00				

A. W. HOFMANN (*Ber.* **17**, (1884) 825).

$\gamma^{1,\beta}$) *Mit Iso-Propyl.* — Aus der konz. Lsg. des Chlorhydrats der Base durch $PtCl_4$ nach kurzem Reiben mit dem Glasstab kleine Kristalle, die zur Analyse bei 120° getrocknet wurden. W. KOENIGS u. G. HAPPE (*Ber.* **35**, (1902) 1347). — Hexagonal rhomboedrisch. a : c = 1 : 0.9489. (1101) : (21$\bar{1}$0) = *50° 14′, (1101) : ($\bar{1}$011) = 79° 31′, (1101) : (0112) = 39° 44′, (0112) : (10$\bar{1}$2) = 49° 1½′, (21$\bar{1}$0) : (10$\bar{1}$2) = 65°25′. Prismatisch nach a, oft tafelförmig nach zwei Prismenflächen, wobei ein monokliner Habitus entsteht. Wird beim Aufbewahren undurchsichtig und spröde. HJORTDAHL bei LADENBURG (*a. a. O.*, 23). Schm. bei 170°, LADENBURG; unter Zers. KOENIGS u. HAPPE. Zll., LADENBURG, sll. in Wasser. KOENIGS u. HAPPE.

	Berechnet	LADENBURG.	Gefunden	KOENIGS u. HAPPE.
C	29.50	30.08		
H	3.68	3.90		
Pt	29.87	30.07	30.28	29.65

γ^2) *Mit der γ(4)-Verbindung. Iso-Propyl-Verb.* — Aus W., in dem es wl. ist, schöne Tafeln oder Blättchen. Schmp. 205°. LADENBURG (*a. a. O.*, 26).

	Berechnet	LADENBURG. Gefunden	
C	29.50	29.3	29.33
H	3.69	4.29	3.80
Pt	29.87	29.95	29.86

δ) *Mit Collidin von fraglicher Konstitution und Gemengen verschiedener Collidine.* — Aus einer Mischung der konz. Lsgg. des Chlorhydrats der Base und von $PtCl_4$ langsam in orangegelben Prismen oder Nadeln. TH. ANDERSON (*Phil. Mag.* [4] **9**, (1855) 145; *Ann.* **94**, (1855) 361, 363). Aus ziemlich verd. wss. Lsg. glänzende platte Tafeln mit abgestumpften Ecken. Wird beim Erhitzen bei 210° schwarz und schäumt bei 255° lebhaft auf. F. B. AHRENS (*Ber.* 28, (1895) 796). Ll. in W.; unl. in A. und Aether. ANDERSON.

			ANDERSON.						CHURCH u. OWEN.		
16C	192	29.33	28.77	29.00		29.15					
24H	24	3.66	3.57	3.63		3.76					
2N	28	4.31									
Pt	197.4	30.16	30.33	30.03	29.89	29.75	29.78	29.91	30.17	30.10	30.22
6Cl	213	32.54									
$2C_8H_{11}N.HCl,PtCl_4$	654.4	100.00									

CHURCH u. OWEN (*Phil. Mag.* [4] **20**, (1860) 118). — Enthält 2 Mol. H_2O (gef. 27.92 % Pt, 5.45 H_2O; ber. 28.28, 5.25). AHRENS.

3. *Mit der Base und dem Chlorhydrat.* $C_8H_{11}N.HCl,PtCl_4,C_8H_{11}N$. *Mit der β(3)-Methyl-γ(4)-Aethyl-Verbindung.* — S. $[Pt(C_8H_{11}N)Cl_5]H.C_8H_{11}N$ bei den Monamminplatinisalzen (Platiaken).

g) *Mit Piperidin.* α) *Allein. Mit dem Chlorhydrat.* $2C_5H_{11}N.HCl,PtCl_4$. α^1) *Alkoholfrei.* — Aus den wss. Lsgg. der Bestandteile in sehr starker Konz. nach einigem Stehen kompakte Prismen oder hoch rote spießige Kristalle. O. WALLACH u. F. LEHMANN (*Ann.* **237**, (1887) 240). Aus der sehr konz. hellroten Lsg. orangefarbige konzentrisch gruppierte, anscheinend hexagonale Säulen; durch Umkristallisieren aus h. A. stark glänzende Nadeln oder hexagonale Säulen. E. SEYFFERTH (*J. prakt. Chem.* [2] **34**, (1886) 242). Aus A. glänzende Nadeln (α), A. LADENBURG (*Ber.* **17**, (1884) 156 [I]); lange glänzende Prismen (β). LADENBURG (*Ber.* **18**, (1885) 2959 [II]). Wird beim Umkristallisieren aus A. zersetzt. LADENBURG (II, 3101; hier Analyse (γ)). — Monoklin. a : b : c = 2.3723 : 1 : 1.0128; β = 89° 55′. c{001}, o{111}, r{$\bar{2}$01}, p{110} und a{100}. (100) : (001) = 89° 52′, (111) : (001) = 133° 15′. Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Symmetrieebene. TH. HJORTDAHL (*Forh. Vidensk. Selsk. Christiania* 1878, No. 8, 3). Auch gemessen von V. VON ZEPHAROWICH (*Ber. Wien. Akad.* [I] 52

(1865) 244). — Schm. bei 185°, LADENBURG (II, 2959), 193°, LADENBURG (I), SEYFFERTH, W. KÖNIGS (*Ber.* **14**, (1881) 1857), unter Entw. von Gas und Zers., SEYFFERTH, bei 195° bis 196°, LADENBURG (II, 3101), 198° bis 200° unter Zers. Wl., HJORTDAHL, sll. in W., WALLACH u. LEHMANN, SEYFFERTH; zll., HJORTDAHL, sll. in Alkohol. SEYFFERTH.

				SEYFFERTH.		
10C	120	20.71	20.84	20.91		
2N	28	4.83			5.09	
24H	24	4.14	4.34	4.32		
Pt	194.4	33.55				33.45
6Cl	213	36.76				
$2C_5H_{11}N.HCl,PtCl_4$	579.4	99.99				

	WALLACH u. LEHMANN.		LADENBURG.		
			(α)	(β)	(γ)
C	20.65			21.24	
H	4.26			4.52	
Pt		33.75	33.73	33.05	33.44
Cl		36.53			

α^2) *Mit 1 Mol. Kristallalkohol.* — Aus sd. salzsaurem A. — Orangegelbe Nädelchen. Zers. sich, bevor im Luftbade der gesamte A. abgegeben ist. Schm. bei 191° unter Schwärzung und weit lebhafterer Zers. als α^1). WALLACH u. LEHMANN (*a. a. O.*, 241, 243, 256, 259).

		WALLACH u. LEHMANN.									
	Berechnet	Gefunden									
C	23.01	22.69	22.39					22.73	22.64		
H	4.80	4.89	4.94					4.86	4.79		
Pt	31.09			31.21	31.43	31.01	31.72				
Cl	34.08									34.62	34.43

β) *Mit Pyridin.* $PtCl_4,C_5H_5N,C_5H_{11}N$. — S. $[Pt(C_5H_5N)(C_5H_{11}N)Cl_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

h) *Mit Chinolin.* h¹) *Mit der Base.* $PtCl_4,2C_9H_7N$. — S. $[Pt(C_9H_7N)_2Cl_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

h²) *Mit dem Chlorhydrat.* $2C_9H_7N.HCl,PtCl_4$. α) *Mit Normal-Chinolin.* α^1) *Wasserfrei.* — Aus α^2) bei 110°. A. BAEYER (*Ber.* **12**, (1879) 1322); S. HOOGEWERF u. W. A. VAN DORP (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **1**, (1882) 10); GOLDSCHMIEDT u. SCHMIDT (*Monatsh.* **2**, (1881) 81). — Chamoisgelbes amorphes Pulver (1). W. OECHSNER DE CONINCK (*Ann. Chim. Phys.* [5] **27**, (1882) 484 [I]). Konnte nicht in meßbaren Kristallen erhalten werden. H. WEIDEL u. K. HAZURA (*Monatsh.* **3**, (1882) 786). Schm. bei 214° bis 215° unter beginnender Zers., OECHSNER DE CONINCK (I, 481); bei 218°, E. LELLMANN u. H. ALT (*Ann.* **237**, (1887) 323), 225°, ZD. H. SKRAUP (*Monatsh.* **2**, (1881) 145), 226°, HOOGEWERF u. VAN DORP, 227.5°. O. ECKSTEIN (*Ber.* **39**, (1906) 2137). Stark hygroskopisch. HOOGEWERF u. VAN DORP. L. in 893 T. W. von 15.5°, C. GR. WILLIAMS (*Chem. Gaz.* **1856**, 261; *J. prakt. Chem.* **69**, (1856) 357), in 1677 T. von 8.5°. HOOGEWERF u. VAN DORP. Löslichkeit 1:1249 bzw. 1:1478. Zers. sich beim Eindampfen der wss. Lsg. und schon beim längeren Stehen unter Wasser. SKRAUP. Widersteht selbst langer Einw. von sd. W., wie Analyse (2) zeigt. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. soc. chim.* [2] **40**, (1883) 274).

		BAEYER.				OECHSNER DE CONINCK.					
	Berechnet					Gefunden (1)					
C	32.24	32.39				31.87				33.00	31.94
H	2.39	2.95				2.68		2.65		2.67	2.51
Pt	29.40		29.27	29.20	29.23		29.15		29.10		29.10

	Berechnet	Williams.			Hoogewerf u. van Dorp. Gefunden						Goldschmiedt u. Schmidt.
C	32.24	32.36					32.8			32.6	
H	2.39	2.74					2.5			2.9	
Pt	29.40	29.30	29.26	29.30	29.2	29.2		29.2	29.4		29.75
Cl	31.79										32.26

	Lellmann u. Alt.	Oechsner de Coninck. (2)	Weidel u. Hazura.	Skraup.
C		31.90		
H		2.55		
Pt	29.04	29.09*)	29.01	28.98
Cl		31.36**)	32.07	

*) Mittel aus 2, **) aus 7 Analysen. — Skraup (*Monatsh.* 1, (1880) 317).

α^2) *Mit 1 Mol.* H_2O. — Aus W. gelbe kleine Nadeln, die nach dem Waschen mit A. und Ae. in der Leere getrocknet werden. — Verliert bei 110° das H_2O (gef. 2.64 %, ber. 2.60). Baeyer.

	Berechnet	Baeyer. Gefunden		
C	31.39	31.36		
H	2.61	3.02		
Pt	28.64		28.48	28.39
Cl	30.96	30.98		

α^3) *Mit 2 Mol.* H_2O. — Man mischt die Lsg. der Base in schwacher HCl mit sd. wss. $PtCl_4$, läßt erkalten und trocknet an der Luft. Hoogewerff u. van Dorp. — Hell gelblichrote Nadeln. Hoogewerf u. van Dorp. Hell orangegelber kristallinisch werdender Nd., aus verd. HCl beim Erkalten glänzende Nädelchen. Skraup. Prismen. Eckstein. Verliert das H_2O bei 100° bis 105° in einigen Stunden, ebenso in längerer Zeit über H_2SO_4, Hoogewerff u. van Dorp; größtenteils schon bei 100°, vollständig bei 105° bis 110° und wird dabei stumpf. Skraup.

	Berechnet	Skraup.				Hoogewerff u. van Dorp. Gefunden				Eckstein.
Pt	28.00	27.54	27.62	27.63	27.94					27.56
H_2O	5.09	5.03	5.12	5.26	5.10	5.2	5.3	4.8	5.1	4.87

	Lellmann u. Alt.		Kretschy.	Goldschmiedt u. Schmidt.
H_2O	4.88	4.96	4.87	5.09

Kretschy (*Monatsh.* 2, (1881) 19).

β) *Mit Iso-Chinolin.* β^1) *Wasserfrei.* — B. s. unter β^2)

	Berechnet	Hoogewerff u. van Dorp. Gefunden			Pictet u. Popovici.
C	32.4	32.3			
H	2.4	2.7			
Pt	29.1		28.9	29.3	29.05

β^2) *Mit 2 Mol.* H_2O. — Gelblich hellrote [rötlichgelbe, A. Pictet u. S. Popovici (*Ber.* 25, (1892) 734)] Nadeln, die an der Luft getrocknet wurden. S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 4, (1885) 127). Verliert das H_2O bei 110°, Hoogewerff u. van Dorp; 115°, wird im Kapillarrohr erst rot, dann hellgelb. Pictet u. Popovici. Schm. bei 246° bis 248° (nach dem Umkristallisieren aus W. bei 243° bis 245°), Hoogewerff u. van Dorp, bei 263° unter Zers., Pictet u. Popovici, bei 260° bis 264°. Gabriel bei Pictet u. Popovici. Wl. in k. Wasser. Hoogewerff u. van Dorp. — Gef. 5.3 u. 5.4 % H_2O, Hoogewerff u. van Dorp, 5.19 (ber. 5.1). Pictet u. Popovici.

i) *Mit Harnstoffchlorhydrat.* $2CO(NH_2)_2.HCl,PtCl_4$. *α) Wasserfrei.* — Aus *β)* bei 105°. — L. in abs. Alkohol. W. Heintz (*Ann.* **198**, (1879) 91).

			Heintz.	
C	4.51			4.64
O	6.01			
N	10.52		10.36	
H	1.88			2.12
Pt	37.08	37.03		37.12
Cl	40.00			
$2CO(NH_2)_2.HCl,PtCl_4$	100.00			

β) Mit 2 Mol. H_2O. — Man mischt konz. Lsgg. von Harnstoff (2 Mol.) und H_2PtCl_6 (1 Mol.), konz. in der Leere über H_2SO_4, zerstört wiederholt die sich auf der Oberfläche bildende feste Decke durch Umrühren, saugt die sich endlich auf dem Boden absetzenden Kristalle ab, preßt ab, krist. um und trocknet (nach dem Zerreiben zu Pulver) zuerst 12 Stunden über H_2SO_4, dann $^1/_2$ Stunde bei 95° bis 97°. — Gelbe rhombische Prismen, groß, jedoch meist unvollkommen ausgebildet. Verändert sich an der Luft leicht, zerfließt an sehr feuchter, verwittert in ganz trockner. Gibt das H_2O über H_2SO_4 nur sehr langsam ab, erreicht bei 105° erst in 24 Stunden konstantes Gew. Erhitzen zers. [Näheres im Original.] Sll. in W. und A., selbst abs. Aus der Lsg. durch abs. Ae. in Form einer Fl. abscheidbar. Unl. in Ae. — Gef. im Mittel 6.55% H_2O (ber. 6.33). Heintz.

k) *Mit Alkylsulfinen.* k[1]) *Mit Methylsulfinen.* *α) Mit Dimethylsulfin.* $PtCl_4,2(CH_3)_2S$. — S. $[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β) Mit Trimethylsulfoniumchlorid. $2(CH_3)_3SCl,PtCl_4$. — Aus alkoh.-äth. Lsg. der Bestandteile. Man krist. aus W. um. G. Carrara (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **1**, (1892) I, 309, 311). — Reguläre Kristalle, Carrara, aus konz. sd. Lsgg. regelmäßige Oktaeder und Kubooktaeder, A. Cahours (*Ann. Chim. Phys.* [5] **10**, (1877) 18), beim Erkalten der wss. Lsg. Kombinationen von Würfel mit Oktaeder. H. Klinger (*Ber.* **10**, (1877) 1880). Reguläres Oktaeder mit Hexaeder. Schmp. 225°. G. L. Laird (*Z. Kryst.* **14**, (1888) 3). Wl. in k., leichter l. in h. Wasser. Cahours. Die wss. Lsg. enthält bei 16° 0.47% Salz. D. Strömholm (*Om sulfin- och tetinföreningar, Dissert., Upsala* **1899**; *Ber.* **33**, (1900) 828).

	Berechnet	Cahours.			Gefunden		Carrara.		
C	12.8	12.74						12.86	
H	3.2	3.28						3.52	
Pt	34.8		34.6		34.62	34.25	34.27		34.43
Cl	37.8			37.5					

k[2]) *Mit Aethylsulfinen.* *α) Mit Diaethylsulfin.* $PtCl_4,2(C_2H_5)_2S$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β) Mit Triaethylsulfoniumchlorid. $2(C_2H_5)_3SCl,PtCl_4$. — Dunkelrote Prismen. A. von Oefele (*Ann.* **132**, (1864) 85). Bei schnellem Erkalten einer h. gesättigten Lsg. hellrote kleine Nadeln, bei sehr langsamem Erkalten einer in der Wärme nicht ganz gesättigten Lsg. oder bei freiwilligem Verdunsten granatrote Kristalle. F. Dehn (*Ann. Suppl.* **4**, (1866) 91). Bei sehr langsamem Erkalten der Lsg. orangefarbige lange Nadeln. Cahours (*a. a. O.*, 41). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.4930 : 1 : 1.6504; β = 125°12′. Prismen von a{100} und m{110}, am Ende c{001}, r{10$\bar{1}$}, selten o{11$\bar{1}$}. (110) : ($\bar{1}$10) = 78°38′; (100) : (001) = *54°48′; ($\bar{1}$01) : (001) = *68°7′; (110) : (001) = *68°37′; (110) : (10$\bar{1}$) = 69°51$^1/_2$′; ($\bar{1}$11) : (001) = 77°23′; (11$\bar{1}$) : (100) = 71°26$^1/_2$′; (11$\bar{1}$) : (10$\bar{1}$) = 54°10′; ($\bar{1}$11) : (110) = 64°49′. Ziemlich vollkommen spaltbar nach r{10$\bar{1}$}. Starke

negative Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu b, nahezu parallel r. Erste Mittellinie für Rot und Gelb in {010}, für Grün senkrecht dazu. 2V = 88°29′ (Li), 89°45′ (Na); β = 1.6290 (Li), 1.6371 (Na). G. L. LAIRD (*Z. Kryst.* 14, (1888) 11; *Ann.* 243, (1888) 209). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, *Leipzig* 1906, I, 532). Auch von A. KNOP bei DEHN gemessen. — Luftbeständig. VON OEFELE. Schmp. 195° bis 196°. LAIRD. Schm. unter Aufblähen bei 170° bis 172° und färbt sich schwarz unter Abgabe eines eigentümlichen Geruchs. Bei beginnender Rotglut verglimmt die Kohle, und es hinterbleibt reines schwammiges Platin. DEHN. — Zll. in Wasser. VON OEFELE. Wl. in k., beträchtlich l. in sd. Wasser. CAHOURS. L. in 30 T. W. von 20.7°, in 3 bis 4 T. sd. Wasser. DEHN. Die bei 16° gesättigte Lsg. enthält 1.98 % des Salzes. STRÖMHOLM. Wl. in A., VON OEFELE, in sd. starkem A., der aus der wss. Lsg. fast das gesamte Salz ausfällt. Unl. in Aether. DEHN.

		DEHN.		VON OEFELE.	CAHOURS.		
C	22.19	21.90		21.9	22.36		
H	4.62	4.73		4.9	4.50		
S	9.86						
Pt	30.51	29.90	30.01	30.1			30.28
Cl	32.82	33.08				32.79	
$2(C_2H_5)_3SCl,PtCl_4$	100.00						

Ferner fanden H. KLINGER u. A. MAASSEN (*Ann.* 252, (1889) 246) 30.19, G. CARRARA (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 1, (1892) I, 310) 30.15 % Pt.

k³) *Mit Methyläthylsulfinen.* α) *Mit Methyläthylsulfin.* $PtCl_4,2(CH_3)(C_2H_5)S$. — S. $[Pt((CH_3)(C_2H_5)S)_2Cl_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit Dimethylmonoäthylsulfoniumchlorid.* $2(CH_3)_2(C_2H_5)SCl,PtCl_4$. — Eine mit der vorliegenden isomere Verb. der Formel $2(CH_3)(C_2H_5)(CH_3)SCl,PtCl_4$ gibt es nicht. Beide Verbb. sind identisch. H. KLINGER u. A. MAASSEN (*Ann.* 252, (1889) 243 [II]). S. γ). — Man gibt $PtCl_4$ zu einer so konz. Lsg. des Alkylsulfinchlorids, daß eine Ausscheidung des Nd. erst nach einigen Stunden erfolgt. H. KLINGER u. A. MAASSEN (*Ann.* 243, (1888) 216 [I]). — Orangerote Kristalle. Sehr große sind im Inneren geschichtet und erscheinen daher heller und weniger durchsichtig. KLINGER u. MAASSEN (I). Reguläres Oktaeder mit Hexaeder. LAIRD (*a. a. O.*, 3). Verhält sich beim Erhitzen ähnlich wie γ); schm. beim langsamen Steigen der Temp. gewöhnlich bei 212° bis 215°, bisweilen 208°. Direkt einer Temp. von 205° ausgesetzt und nun höher erhitzt, sintert es bei 213° und schm. bei 217° bis 218° unter lebhaftem Schäumen. In W. weniger l. als γ) und k², β), leichter als k¹, β). KLINGER u. MAASSEN (I). Wss. Lsgg. von 16° enthalten 3.51 bzw. 3.35 % Salz. STRÖMHOLM. Unl. in A. und Aether. KLINGER u. MAASSEN (I).

	Berechnet	KLINGER u. MAASSEN. Gefunden						CARRARA.	
C	16.27	16.19	16.20						
H	3.74	4.10	4.15						
Pt	33.03			32.85	33.00	32.97	33.06	32.95	32.82

G. CARRARA (*a. a. O.*, 308).

γ) *Mit Monomethyldiäthylsulfoniumchlorid.* $2(CH_3)(C_2H_5)_2SCl,PtCl_4$. — Während F. KRÜGER (*J. prakt. Chem.* [2] 14, (1876) 197, 207) glaubte, zwei verschiedene isomere Verbb. erhalten zu haben, je nachdem er von „Diäthylmethyl-" oder von „Aethylmethyläthylsulfinchlorid" ausging, welcher Ansicht R. NASINI u. A. SCALA (*Atti dei Linc. Rend.* [4] 4, (1888) I, 237; *Gazz. chim. ital.* 18, (1888) 67) beipflichteten, wiesen KLINGER u. MAASSEN (I, 206; II, 243) nach, daß man stets dasselbe Salz erhält, wie man auch bei der Darst. verfahren mag, und daß es nicht zwei Isomere gibt. — 1. Man vermischt „Diäthylmethylsulfinchlorid" mit überschüssigem $PtCl_4$, konz. die Lsg., wäscht das überschüssige $PtCl_4$ mit A. und Ae. fort, krist. aus h. W. um und trocknet bis zur Gewichtskonstanz. KRÜGER (*a. a. O.*, 197). — 2. Aus „Aethylmethyl-

äthylsulfinchlorid" und $PtCl_4$. KRÜGER (*a. a. O.*, 207). — 3. Man gibt $PtCl_4$ zu einer so konz. Lsg. von $(CH_3)(C_2H_5)_2SCl$, daß eine Kristallisation erst nach 4 bis 5 Stunden eintritt. In sehr konz. Lsg. erfolgt sie sofort. KLINGER u. MAASSEN (I).

Krist. leicht in schönen Nadeln. F. DEHN (*Ann. Suppl.* 4, (1866) 108). Orangefarbig. CAHOURS (*a. a. O.*, 43). Nach (1) hellrote Kristalle in regulären Formen, hauptsächlich Würfel, Oktaeder und Tetraeder; nach (2) dunkelrotes kristallinisches Pulver; aus der wss. Lsg. lange, anscheinend monokline Prismen, die beim Trocknen in ein rosarotes Pulver zerfallen, und nach häufigem Umkristallisieren aus h. W. oder längerem Digerieren der wss. Lsg. auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden W. schließlich in reguläre Formen, also in das nach (1) erhaltene Prod. übergehen. KRÜGER (*a. a. O.*, 197, 207). Nach (1) stets monometrisch, nach (2) stets monoklin. NASINI u. SCALA. Nach (3) orangerote, bei flüchtiger Betrachtung regulär erscheinende, daneben sehr häufig, bei schneller Kristallisation ausschließlich, säulenartig ausgebildete Kristalle. KLINGER u. MAASSEN (I). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.1236 : 1 : 0.7794; β = 129° 25'. Kubooktaederähnliche Kombination von m {110}, c {001}, o {11$\bar{1}$} u. b {010} oder prismatisch nach m. (110) : (1$\bar{1}$0) = *81° 55½'; (11$\bar{1}$) : (110) = *63° 25'; ($\bar{1}$11) : (110) = 69° 5'; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 75° 42'; (110) : (001) = 61° 21'. Unvollkommen spaltbar nach m. Positive Doppelbrechung; Ebene der optischen Achsen senkrecht zu b, nahezu senkrecht zur c-Achse. Erste Mittellinie in {010}. 2E = 33° 1' (Li), 31° 52' (Na), 30° 13 (Tl), 26° 46' (Blau). β = 1.6872, γ = 1.7043; daraus α = 1.6867. 2V = 18° 44'. LAIRD (*a. a. O.*, 4); auch bei KLINGER u. MAASSEN (I). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 532). Die von NASINI u. SCALA erhaltenen Kristalle untersuchte G. LA VALLE bei NASINI u. SCALA [Näheres im Original], der an den nach (1) erhaltenen monometrischen Individuen nie Doppelbrechung beobachten konnte. — Zerfällt (nach (1)) beim Trocknen (schon über $CaCl_2$) zu einem gelben Pulver, KRÜGER (*a. a. O.*, 197); verliert über $CaCl_2$ höchstens etwas an Glanz; sehr große Kristalle werden rissig, behalten aber ihre Form. KLINGER u. MAASSEN (I). Schm. nach (1) bei 214° unter Zers. und Entw. höchst unangenehm riechender Dämpfe, nach (2) bei 186° unter Zers. KRÜGER (*a. a. O.*, 197, 207). Verliert in 1 bis 2 Stunden bei 100° bis 110° nicht an Gew.; erst nach längerer Zeit erfolgt Zers., die mit steigender Temp. ungleichmäßig wächst. Schm. bei langsamem Erhitzen gewöhnlich zwischen 185° und 200°, bisweilen auch erst zwischen 200° und 210°. Taucht man in ein 205° h. Bad und erhitzt dann weiter, so erfolgt das Schmelzen stets bei 210°. Einige Grade unter dem Schmp. tritt starke Sinterung ein. Schmilzt zu einer rotschwarzen Fl. unter lebhaftem Aufschäumen und völliger Zers. KLINGER u. MAASSEN (I, 208). — Wl., KRÜGER, KLINGER u. MAASSEN (I), zll. in k. W., ll., DEHN, zll. in h. W.; scheidet sich aus h. Lsg. sehr langsam wieder ab. KLINGER u. MAASSEN (I). Die wss. Lsg. von 16° enthält 2.42 % Salz. D. STRÖMHOLM (*Om sulfin- och tetinföreningar, Dissert., Upsala* 1899; *Ber.* 33, (1900) 828). Unl. in A. und Aether. KRÜGER; KLINGER u. MAASSEN (I). Bleibt bei 6- bis 8-stündigem Kochen der wss. Lsg. vollständig (auch kristallographisch) unverändert. Die von KRÜGER dabei beobachtete „Umlagerung" war nur eine Zerlegung des Gemenges, das er in Händen hatte, in seine wl. und ll. Bestandteile, von denen $2(CH_3)_3SCl,PtCl_4$ und $2(CH_3)_2(C_2H_5)SCl,PtCl_4$ regulär, $2(C_2H_5)_3SCl,PtCl_4$ und $2(CH_3)(C_2H_5)_2SCl,PtCl_4$ monoklin kristallisieren. KLINGER u. MAASSEN (II, 248). S. a. LOSSEN (*Ann.* 186, (1877) 69, *Anmerk.*).

	Berechnet		CAHOURS. Gefunden	
10C	120	19.34	19.45	
26H	26	4.19	4.31	
Pt	197.4	31.82		31.68
6Cl	213	34.33		

	Krüger. Gefunden nach (1)				(2)			
C		19.42		19.44		19.28		19.42
H		4.13		4.22		4.12		4.53
Pt	31.66		31.84		31.92		31.78	
Cl					34.14		34.48	

	Berechnet	Nasini u. Scala. Gefunden nach (1)					(2)				Klinger u. Maassen. (3)	Dehn.
C	19.43		19.49		19.81			19.84				
H	4.21		4.54		4.39			4.46				
Pt	31.49	31.36		31.34		31.52	31.17		31.37	31.38	31.55*)	31.74

*) Mittel aus 9 Bestt., Grenzwerte 31.32 und 31.68.

k[4]) *Mit Propylsulfin. α) Mit der Base.* $PtCl_4,2(C_3H_7)_2S$. — S. $[Pt((C_3H_7)_2S)_2Cl_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β) Mit Tripropylsulfoniumchlorid. $2(C_3H_7)_3SCl,PtCl_4$. — Gut krist. — Gef. 29.32% C, 5.68 H, 27.20 Pt (ber. 29.54, 5.74. 26.81). Cahours (*a. a. O.*, 48).

k[5]) *Mit Monomethyldipropylsulfoniumchlorid.* $2(CH_3)(C_3H_7)_2SCl,PtCl_4$. *α) Mit Normal-Propyl.* — Rotgelbe wahrscheinlich asymmetrische Kristalle. Strömholm (*a. a. O.*, 834). Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.9707 : 1 : 0.9807; β = 99° 10′. Vorherrschend o{111} und ω{11̄1}; untergeordnet a{100}, c{001}, b{010}, m{110}. (111) : (001) = *50° 8′; (111) : (11̄1) = *64° 38′; (110) : (100) = *43° 47′; (111) : (110) = 33° 18′; (1̄11) : (001) = 58° 52′; (11̄1) : (110) = 37° 23′. Aminoff (*Z. Kryst.* **42**, (1906) 381). S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 534). Die gesättigte Lsg. enthält bei 16° 1.59% der Verb. — Gef. 28.76% Pt (ber. 28.93). Strömholm.

β) Mit Iso-Propyl. — Sehr schöne rhombische Kristalle. Strömholm. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.9846 : 1 : 0.7217. Tafeln von c{001} mit a{100}, b{010}, o{111}, q{011}. (111) : (001) = *45° 53′; (111) : (100) = *59° 14′; (011) : (001) = 35° 53′; (111) : (011) = 30° 46′. Aminoff. S. a. Groth (*a. a. O.*, 535). Verhältnismäßig sll. in W. — Gef. 29.07% Pt (ber. 28.93). Strömholm.

k[6]) *Mit Diäthylmonopropylsulfoniumchlorid.* $2(C_2H_5)_2(C_3H_7)SCl,PtCl_4$. — Orangefarbige Prismen. — Gef. 24.49% C, 5.23 H, 29.2 Pt (ber. 24.88, 5.03, 29.04). A. Cahours (*Ann. Chim. Phys.* [5] **10**, (1877) 44).

k[7]) *Mit Methyläthylpropylsulfoniumchlorid.* $2(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)SCl,PtCl_4$. *α) Mit Normal-Propyl.* — Hell rotgelbe Kristalle. Strömholm (*a. a. O.*, 381). Rhombisch. a : b : c = 1.1524 : 1 : 0.8759. Beobachtete Formen m{110}, r{101}, q{011}. (110) : (1̄10) = *81° 54′; (011) : (01̄1) = 82° 26′; (110) : (1̄01) = 74° 28′; (101) : (110) = 66° 38′; (101) : (011) = 53° 13′. Strömholm; Aminoff (*a. a. O.*, 379). S. a. Groth (*a. a. O.*, 534). Zers. sich im Luftbade bei 140°, ohne dabei ein ähnliches Prod. wie *β)* zu liefern. Die gesättigte Lsg. enthält bei 14° 1.36%, bei 17° 1.55% der Verb. Strömholm.

β) Mit Iso-Propyl. — Rotgelbe große wahrscheinlich rhombische Kristalle. Schm. unter Zers. bei etwa 171°; wenn das Bad vorher auf 160° erwärmt war, bei 175° bis 176°; bei längerem Erhitzen im Luftbade schon bei 140° [s. unten]. Die gesättigte Lsg. enthält bei 12° 4.84%, bei 17° 6.40% der Verb. Das bei 140° unter langsamer Entw. von Gas geschm. Salz ist nach einiger Zeit in rein gelbes $[Pt((CH_3)(C_2H_5)S)_2Cl_4]$ [s. dieses bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken)] umgewandelt (Gew.-Verlust 24.09%, ber. für 2 Mol. C_3H_7Cl 24.30), der Anderson'schen Rk. [s. bei $[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$] entsprechend. Strömholm (*a. a. O.*, 829).

	Berechnet	Strömholm. Gefunden		
S	9.90		9.92	
Pt	30.18	30.00		30.31
Cl	32.97		33.02	

k[8]) *Mit Butylsulfin.* α) *Mit der Base (Normal- und Iso-Butyl).* $PtCl_4,2(C_4H_9)_2S$. — S. [$Pt((C_4H_9)_2S)_2Cl_4$] bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit Tributylsulfoniumchlorid.* $2(C_4H_9)_3SCl,PtCl_4$. — Deutlich krist. — Gef. 24.3 % Pt (ber. 24.04). Cahours (*a. a. O.*, 48).

k[9]) *Mit Monomethyldi-iso-butylsulfoniumchlorid.* $2(CH_3)(C_4H_9)_2SCl,PtCl_4$. α) *Wasserfrei.* — Aus β) im Exsikkator. Die bei 16° gesättigte Lsg. enthält 0.97% der Verb. — Gef. 26.40 Pt (ber. 26.71). Strömholm (*a. a. O.*, 834).

β) *Mit 1 Mol.* H_2O. — Gelbe Blättchen. — Gef. 2.20 % H_2O (ber. 2.41). Strömholm.

k[10]) *Mit Methylaethylbutylsulfoniumchlorid.* $2(CH_3)(C_2H_5)(C_4H_9)SCl,PtCl_4$. α) *Mit Normal-Butyl.* — Undeutlich ausgebildete Kristalle. Strömholm (*a. a. O.*, 831). Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.7949 : 1 : 0.6166; β = 126° 13'. Kombination von c{001}, m{110}, sehr schmal ω{11̄1}. (110) : (1̄10) = *65° 21'; (110) : (001) = *60° 11'; (1̄11) : (001) = *55° 33'. Aminoff (*a. a. O.*, 382). S. a. Groth (*a. a. O.*, 534). Die Lsg. enthält bei 16° 3.36 % der Verb. — Gef. 28.95 % Pt (ber. 28.93). Strömholm.

β) *Mit Iso-Butyl.* — Rotbraune glänzende monokline Kristalle. Strömholm. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.0272 : 1 : 0.8873; β = 96° 21'. Tafelförmig nach a{100}, mit o{111}, ω{11̄1}. (11̄1) : (100) = *60° 27'; (111) : (1̄11) = *65° 50'; (11̄1) : (1̄1̄1) = 70° 32'; (111) : (1̄1̄1) = 64° 41'. Strömholm; Aminoff (*a. a. O.*, 380). S. a. bei Groth. — Gef. 28.65 % Pt (ber. 28.93). Strömholm.

γ) *Mit secundärem Butyl.* — Reguläre Oktaeder. Schm. unter süßlichem Geruch. Die gesättigte Lsg. enthält bei 16° 7.27 % der Verb. — Gef. 29.07 u. 29.21 % Pt (ber. 28.93). Strömholm.

k[11]) *Mit Methylpropylbutylsulfoniumchlorid.* $2(CH_3)(C_3H_7)(C_4H_9)SCl,PtCl_4$. α) *Mit Normal-Propyl und Iso-Butyl.* — Kristalle. Strömholm (*a. a. O.*, 834). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.2594 : 1 : 1.5211; β = 125° 2'. Dünne Prismen von m{110}, am Ende c{001}, r{101̄}. (110) : (1̄10) = *91°46'; (110) : (001) = *66°27'; (1̄01) : (001) = *72° 46'; (110) : (101̄) = 64° 42'. Aminoff (*a. a. O.*, 381). S. a. Groth (*a. a. O.*, 535). Die Lsg. enthält bei 16° 1.30 % der Verb. — Gef. 27.61 % Pt (ber. 27.77). Strömholm.

β) *Mit Iso-Propyl und Iso-Butyl.* — Rotbraune Kristalle. Strömholm. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.2259 : 1 : 1.3230; β = 92° 5'. Kombination von o{111}, ω{11̄1}, sehr klein c{001}. (111) : (11̄1) = *82° 53'; (11̄1) : (1̄1̄1) = *84° 57'; (111) : (1̄11) = 66° 6'; (111) : (001) = *58° 39'; (1̄11) : (001) = 60° 37'. Aminoff (*a. a. O.*, 382). S. a. Groth. Die wss. Lsg. enthält bei 16° 2 % der Verb. — Gef. 27.80 % Pt (ber. 27.77). Strömholm.

k[12]) *Mit Methylaethylamylsulfoniumchlorid.* $2(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11})SCl,PtCl_4$. — Lange Prismen. — Gef. 27.39 % Pt (ber. 27.77). Strömholm.

k[13]) *Mit Dibenzylsulfin.* $PtCl_4,2(C_7H_7)_2S$. — S. [$Pt((C_7H_7)_2S)_2Cl_4$] bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

k[14]) *Mit Dimethylbenzylsulfoniumchlorid.* $2(CH_3)_2(C_7H_7)SCl,PtCl_4$. — Nadeln. — Gef. 27.1 % Pt (ber. 27.4). A. Cahours (*Ann. Chim. Phys.* [5] **10**, (1870) 25).

k[15]) *Mit Methylaethylbenzylsulfoniumchlorid.* $2(CH_3)(C_2H_5)(C_7H_7)SCl,PtCl_4$. — Rotgelbe kleine Nadeln. Nur die Prismenzone ist gut ausgebildet. Auslöschungswinkel gegen die Prismenkante 17° bis 20°. Schmp. 142° bis 144°. Die bei 13° gesättigte Lsg. enthält 0.14 % der Verb. — Gef. 8.81 % S, 26.09 Pt (ber. 8.64, 26.28). Strömholm (*a. a. O.*, 834).

k[16]) *Mit Methyl-iso-propylbenzylsulfoniumchlorid.* $2(CH_3)(C_3H_7)(C_7H_7)SCl, PtCl_4$. — Dünne bei etwa 160° schm., swl. Blätter. — Gef. 34.24 % C, 4.86 H, 25.04 Pt (ber. 34.33, 4.43, 25.32). Strömholm (*a. a. O.*, 835).

l) *Mit Diaethylensulfin.* $PtCl_4,S.C_2H_4.S.C_2H_4$. — S. $[Pt(S.C_2H_4.S.C_2H_4)Cl_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

m) *Mit Thioharnstoffchlorhydrat.* $2CS(NH_2)_2.HCl,PtCl_4$. — Wird nur unter gewissen Umständen beim Verdunsten der Mutterlaugen von $[Pt(CS(NH_2)_2)Cl_3]H.CS(NH_2)_2$ erhalten. — Weingelbe schöne Prismen. Läßt sich ohne Zers. bei 100° trocknen. Schm. unter gleichzeitiger Zers. zwischen 110° und 120°. Ll. in W. und A. — Gef. 34.97 % Pt (ber. 34.97). G. Prätorius-Seidler (*J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 143).

n) *Mit Derivaten des Selenwasserstoffs.* n[1]) *Mit Methylderivaten.* α) *Mit Dimethylselenin.* $PtCl_4,2(CH_3)_2Se$. — S. $[Pt((CH_3)_2Se)_2Cl_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit Trimethylselenoniumchlorid.* $2(CH_3)_3SeCl,PtCl_4$. — Aus den Bestandteilen. Man krist. aus h. W. um und trocknet auf dem Wasserbad. — Rote Oktaeder. — Gef. 11.42 % C, 2.79 H, 29.27 Pt (ber. 10.96, 2.74, 30.07). C. L. Jackson (*Ann.* **179**, (1875) 18).

n[2]) *Mit Aethylderivaten.* 1. *Allein.* α) *Mit Diaethylselenin.* $PtCl_4, 2(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit Triaethylselenoniumchlorid.* $2(C_2H_5)_3SeCl,PtCl_4$. — Man gibt überschüssiges $PtCl_4$ zu $(C_2H_5)_3SeCl$-Lsg. und krist. den Nd. aus viel h. W. um. — Rote prachtvoll reflektierende spitze Rhomboeder mit grader Endfläche. L. von Pieverling (*Ber.* 9, (1876) 1471). Monoklin prismatisch. $a:b:c = 1.7899:1:1.8266$; $\beta = 121°54'$. Kombination von etwa gleich groß entwickeltem c{001}, a{100}, p{110} und r{10$\bar{1}$}. Auch tafelig nach r. (110):(1$\bar{1}$0) = *113° 18'; (110):(10$\bar{1}$) = *74° 0'; (110):(001) = 73° 6'; (001):($\bar{1}$01) = *62° 0'; (100):(001) = 58° 6'; (100):(10$\bar{1}$) = 59° 54'. Sehr vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen b, durch r ein Achsenbild sichtbar. Schimper (*Z. Kryst.* **1**, (1877) 218). S. a. Groth (*a. a. O.*, 533). — Gef. 26.13 % Pt (ber. 26.58). Von Pieverling.

2. *Mit Diaethylsulfin.* $PtCl_4,(C_2H_5)_2S,(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)Cl_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

n[3]) *Mit Benzylderivaten.* 1. *Mit Dibenzylselenin.* $PtCl_4,2(C_7H_7)_2Se$. — S. $[Pt((C_7H_7)_2Se)_2Cl_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

2. *Mit Dimethylmonobenzylselenoniumchlorid.* $2(CH_3)_2(C_7H_7)SeCl,PtCl_4$. — Aus den Bestandteilen. Man wäscht mit A. und trocknet in der Leere. — Korngelbe mkr. quadratische Blättchen, die unter 100° braun, bei gelindem Glühen schwarz werden und einen brennbaren Dampf entwickeln. Unl. in W. und A. — Gef. 24.03 % Pt (ber. 24.42). Jackson (*a. a. O.*, 20).

o) *Mit Derivaten des Phosphorwasserstoffs.* o[1]) *Mit Methylderivaten.* α) *Mit Trimethylphosphinchlorhydrat.* $2(CH_3)_3P.HCl,PtCl_4$. — Aus den Bestandteilen. Trocknen über H_2SO_4. — Orangegelber undeutlich kristallinischer Nd., ähnlich o[2],γ). Zers. sich bei 100°. — Gef. 34.86 % Pt (ber. 34.97). A. Cahours u. A. W. Hofmann (*Ann.* **104**, (1857) 31).

β) *Mit Tetramethylphosphoniumchlorid.* $2(CH_3)_4PCl,PtCl_4$. — 1. Aus den Bestandteilen. CAHOURS u. HOFMANN. Man gibt eine Lsg. von $PtCl_4$ zur alkoh. Lsg. des Phosphoniumchlorids, A. PARTHEIL u. A. VAN HAAREN (*Arch. Pharm.* **238**, (1900) 42), und krist. aus sd. W. um. CAHOURS u. HOFMANN; PARTHEIL u. VAN HAAREN. — 2. Bildet sich, wenn man das Prod. des starken Erhitzens von $(CH_3)_3(C_2H_5)PCl$ mit $PtCl_4$ behandelt, im Gemenge mit $2(CH_3)_3(C_2H_5)PCl,PtCl_4$, da sich $(CH_3)_3(C_2H_5)PCl$ sowohl in $(CH_3)_3P.HCl$ und C_2H_4, als auch (2 Mol.) in $2(CH_3)_2(C_2H_5)P.HCl + C_2H_4$ zers. N. COLLIE (*J. Chem. Soc.* **53**, (1888) 718). — Gelbe Oktaeder. PARTHEIL u. VAN HAAREN; CAHOURS u. HOFMANN. Bei 260° noch nicht geschmolzen. PARTHEIL u. VAN HAAREN. Unl. in A. und Aether. PARTHEIL u. VAN HAAREN; CAHOURS u. HOFMANN.

	Berechnet	PARTHEIL u. VAN HAAREN.	CAHOURS u. HOFMANN.	COLLIE.	
		Gefunden			
		nach (1)	(1)	(2)	
Pt	32.99	33.10	33.30	32.14	32.19
Cl	36.10	35.91			

Ber. für $2(CH_3)_3(C_2H_5)PCl,PtCl_4$ 31.55 % Platin. COLLIE.

o²) *Mit Aethylderivaten.* α) *Mit Monoaethylphosphinchlorhydrat.* $2(C_2H_5)PH_2.HCl,PtCl_4$. — Carmoisinrote Nadeln. [Nähere Angaben fehlen.] A. W. HOFMANN (*Ber.* **4**, (1871) 433).

β) *Mit Diaethylphosphinchlorhydrat.* $2(C_2H_5)_2PH.HCl,PtCl_4$. — Orangegelbe leicht veränderliche Prismen. HOFMANN (*a. a. O.*, 436).

γ) *Mit Triaethylphosphinchlorhydrat.* $2(C_2H_5)_3P.HCl,PtCl_4$. — Schön kristallinisch; leicht zersetzlich. [Nähere Angaben fehlen.] E. DRECHSEL u. E. FINKELSTEIN (*Ber.* **4**, (1871) 352). Muß wegen seiner leichten Zersetzlichkeit im Exsikkator getrocknet werden. Schm. auf dem Wasserbade unter Zers. Wl. in k. W., unl. in A. und Aether. CAHOURS u. HOFMANN (*a. a. O.*, 13). — Gef. 30.59 % Pt, 32.96 Cl (ber. 30.44, 32.85). CAHOURS u. HOFMANN.

δ) *Mit Tetraaethylphosphoniumchlorid.* $2(C_2H_5)_4PCl,PtCl_4$. — Man gibt $PtCl_4$ zur mäßig verd. Lsg. von $(C_2H_5)_4PCl$. CAHOURS u. HOFMANN (*a. a. O.*, 17). — Blaß orangegelber Nd., CAHOURS u. HOFMANN, orangerote einfach brechende Kristalle, {111} mit untergeordnetem {100}. QU. SELLA (*Mem. Accad. Torino* [2] **20**, (1863) 355). Nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 480). Bei 100° unverändert. Ohne Zers. l. in sd. W.; unl. in A. und Aether. CAHOURS u. HOFMANN.

		CAHOURS u. HOFMANN.			
$(C_2H_5)_4P$	41.75				
Pt	28.02	27.53		27.95	27.98
Cl	30.23	30.14	30.12		
$2(C_2H_5)_4PCl,PtCl_4$	100.00				

o³) *Mit Methylaethylderivaten.* α) *Mit Trimethylmonoaethylphosphoniumchlorid.* $2(CH_3)_3(C_2H_5)PCl,PtCl_4$. — Ueber das Gemenge der Verb. mit $2(CH_3)_4PCl,PtCl_4$ s. unter o¹, β. — Man behandelt $(CH_3)_3(C_2H_5)PJ$ mit Ag_2O und das erhaltene Prod. mit HCl und $PtCl_4$. — Oktaeder. Zll. in Wasser. CAHOURS u. HOFMANN (*a. a. O.*, 33).

	Berechnet	CAHOURS u. HOFMANN.	COLLIE.
		Gefunden	
Pt	31.81	31.72	31.21
Cl	34.33	33.95	

COLLIE (*a. a. O.*, 720).

β) *Mit Dimethyldiaethylphosphoniumchlorid.* $2(CH_3)_2(C_2H_5)_2PCl,PtCl_4$. — Gef. 30.00 % Pt, 32.30 Cl (ber. 30.19, 32.97). COLLIE.

γ) *Mit Monomethyltriaethylphosphoniumchlorid.* $2(CH_3)(C_2H_5)_3PCl,PtCl_4$. — Oktaeder mit stark hervortretenden Würfelflächen. Aus sd. W. umkristallisierbar. CAHOURS u. HOFMANN (*a. a. O.*, 27). Nach der Reinigung tief orangerote zwl. Oktaeder. A. W. HOFMANN (*Ann. Suppl.* 1, (1861) 34, 44). Unl. in A. und Aether. CAHOURS u. HOFMANN.

	Berechnet	CAHOURS u. HOFMANN. Gefunden	HOFMANN.		COLLIE.
C	24.92				24.38
H	5.41				5.62
Pt	31.49	31.72			
Cl	29.31	29.55	29.21	28.96	28.41

C und H ber. von COLLIE (*a. a. O.*, 719), Pt und Cl von CAHOURS u. HOFMANN.

o[4]) *Mit Triaethylmonopropylphosphoniumchlorid.* $2(C_2H_5)_3(C_3H_7)PCl,PtCl_4$. — Gef. 29.23 % C, 6.29 H, 26.08 u. 26.28 Pt (ber. 29.51, 6.03, 26.64). COLLIE (*a. a. O.*, 721).

o[5]) *Mit Trimethylmonoamylphosphoniumchlorid.* $2(CH_3)_3(C_5H_{11})PCl,PtCl_4$. — Man setzt aus $(CH_3)_3(C_5H_{11})PJ$ durch Ag_2O das Oxyd in Freiheit und behandelt es mit HCl und $PtCl_4$. — Tief orangegelbe sphärisch gruppierte Nadeln. Sll. und ohne Zers. umkristallisierbar. CAHOURS u. HOFMANN (*a. a. O.*, 34).

		CAHOURS u. HOFMANN.	
$(CH_3)_3(C_5H_{11})P$	41.74		
Pt	28.02	27.91	
Cl	30.24	30.16	30.33
$2(CH_3)_3(C_5H_{11})PCl,PtCl_4$	100.00		

o[6]) *Mit Triaethylmonoamylphosphoniumchlorid.* $2(C_2H_5)_3(C_5H_{11})PCl,PtCl_4$. — Aus den Bestandteilen. — Prismen mit grader Endfläche. CAHOURS u. HOFMANN (*a. a. O.*, 28). Dicke Nadeln. COLLIE (*a. a. O.*, 722). Zll. in W., CAHOURS u. HOFMANN; mäßig löslich. COLLIE. Weniger l. in A.; unl. in Aether. CAHOURS u. HOFMANN.

	Berechnet	CAHOURS u. HOFMANN.	Gefunden	COLLIE.	
C	33.59			33.10	
H	6.61			6.78	
Pt	24.87	25.18	23.75		24.97
Cl	27.03	27.42			26.82

o[7]) *Mit Triaethylmonoallylphosphoniumchlorid.* $2(C_2H_5)_3(C_3H_5)PCl,PtCl_4$. — Leicht kristallisierbar. Oktaedrisch. [Analysen fehlen.] A. W. HOFMANN (*Ann. Suppl.* 1, (1861) 52).

o[8]) *Mit Aethylbenzylderivaten.* α) *Mit Diaethyldibenzylphosphoniumchlorid.* $2(C_2H_5)_2(C_7H_7)_2PCl,PtCl_4$. — Dünne Nadeln, fast unl. in W., leichter l. in A. — Gef. 44.98 % C, 4.99 H, 20.55 Pt (ber. 45.47, 5.05, 20.52). COLLIE (*a. a. O.*, 725).

β) *Mit Monoaethyltribenzylphosphoniumchlorid.* $2(C_2H_5)(C_7H_7)_3PCl,PtCl_4$. — Unl. in k. W., leichter l. in h. W. und in Alkohol. COLLIE.

	Berechnet	COLLIE. Gefunden		
C	51.40			50.99
H	4.84			5.00
Pt	18.15	17.86	18.27	
Cl	19.80		19.64	

p) *Mit Derivaten des Arsenwasserstoffs.* p[1]) *Mit Methylderivaten.* α) *Mit Dimethylarsinchlorhydrat.* $2(CH_3)_2AsH.HCl,PtCl_4$. — Homogen nicht erhalten. — Man behandelt 0.59 g Dimethylarsin (2 Mol.) mit 4 ccm einer 10%ig. $PtCl_4$-

Lsg. (1 Mol.), verdunstet fast zur Trockne, wäscht und trocknet. — Hellgelbe kompakte Kristalle. — Gef. 30.00 u. 33.20% Pt (ber. 31.57). W. M. DEHN u. B. B. WILCOX (*Am. Chem. J.* 35, (1906) 32).

β) *Mit Tetramethylarsoniumchlorid.* $2(CH_3)_4AsCl,PtCl_4$. — Die Verb. hat nicht die Formel $[(CH_3)_3AsCl]_2,PtCl_4$ (ber. 30.04% Pt, 32.89 Cl), die A. PARTHEIL mit E. AMORT (*Arch. Pharm.* 237, (1899) 138) und E. AMORT (*Über die Einw. von Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid und über hexaalkylierte Diarsoniumverbindungen, Dissert., Heidelberg* 1898, 27) aufstellten. E. MANNHEIM (*Ann.* 341, (1905) 197, 216). — Man saugt den aus den konz. wss. Lsgg. der Bestandteile erhaltenen Nd. ab, wäscht aus und krist. aus A. um. PARTHEIL mit AMORT; AMORT; MANNHEIM. — Gelbe Blättchen oder Nadeln, die sich bei 245° schwärzen, aber bei 260° noch nicht geschm. sind. PARTHEIL mit AMORT; AMORT. Gelbe kleine derbe Kristalle, die sich bei 240° bis 245° dunkler färben und bei 250° bis 260° zers. MANNHEIM. Wl. in W., leichter l. in Alkohol. PARTHEIL mit AMORT; AMORT. Wl. in k. W., leichter l. in heißem. MANNHEIM.

	Berechnet	AMORT.	MANNHEIM. Gefunden	
Pt	28.74	29.83	28.58	28.85
Cl	31.38	34.68	31.30	31.20

γ) *Mit Hexamethyldiarsoniumchlorid.* $[(CH_3)_3AsCl]_2,PtCl_4$ [?]. — S. unter β).

p[2]) *Mit Aethylderivaten.* α) *Mit Tetraaethylarsoniumchlorid.* $2(C_2H_5)_4AsCl, PtCl_4$. — Die Verb. hat nicht die unter β) angeführte Formel, die PARTHEIL und AMORT (ber. 26.46% Pt, 29.1 Cl) aufstellten. MANNHEIM (*a. a. O.*, 199, 214). — Aus der konz. Lsg. von $(C_2H_5)_4AsCl$ auf Zusatz von $PtCl_4$ nach einiger Zeit in bedeutender Menge, aus verd. Lsg. erst nach dem Abdampfen. H. LANDOLT (*J. prakt. Chem.* 63, (1854) 283; *Ann.* 92, (1854) 371). — Orangegelbe kleine Kristalle. LANDOLT. Aus W. kleine derbe Kristalle. MANNHEIM. Aus W. oder A. gelbe Blättchen oder kleine Nadeln. Schm. bei 237°, PARTHEIL mit AMORT (*a. a. O.*, 139; *Ber.* 31, (1898) 596), AMORT (*Dissert.*, 29), bei 224° unter lebhafter Zers. Löslichkeit wie bei der Methyl-Verb. MANNHEIM. Swl. in k. W., leichter l. mit gelber Farbe in sd.; unl. in verd. HCl, l. in konz. beim Erwärmen. LANDOLT.

	Berechnet	AMORT.	LANDOLT. Gefunden		MANNHEIM.		
Pt	24.68	26.39	24.55	24.70	24.60	24.67	24.48
Cl	26.92	29.02			26.95	26.97	26.75

β) *Mit Hexaaethyldiarsoniumchlorid.* $[(C_2H_5)_3AsCl]_2,PtCl_4$ [?]. — S. unter α).

p[3]) *Mit Dimethyldiaethylarsoniumchlorid.* $2(CH_3)_2(C_2H_5)_2AsCl,PtCl_4$. — Aus den Lsgg. der Bestandteile. — Rötlichgelber Nd. Aus der sd. Mischung gleicher Teile A. und W. bei langsamem Erkalten orangerote Nadeln. — Gef. 19.22% C, 4.47 H, 26.50 Pt, 29.12 Cl (ber. 19.59, 4.35, 26.67, 28.98). A. CAHOURS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 62, (1861) 257; *Ann.* 122, (1862) 209).

p[4]) *Mit Propylderivaten.* α) *Mit Tetrapropylarsoniumchlorid.* $2(C_3H_7)_4AsCl, PtCl_4$. — Diese Formel ist statt der unter β) von PARTHEIL und AMORT aufgestellten (ber. 23.85% Pt, 26.1 Cl) zu setzen. MANNHEIM (*a. a. O.*, 191).

α[1]) *Mit Normal-Propyl.* — Man gibt eine konz. Lsg. von $PtCl_4$ zur wss. Lsg. von Hexapropyldiarsoniumchlorid, saugt ab, wäscht aus und krist. aus h. W. um. PARTHEIL mit AMORT (*a. a. O.*, 134; *Ber.* 31, (1898) 596); AMORT *Dissert.*, 25). — Aus konz. Lsg. gelbe Blättchen; bei langsamem Eindunsten der kalt gesättigten wss. Lsg. in der Leere gelbe Säulen. PARTHEIL mit AMORT; AMORT. Durch Umkristallisieren aus W. gelbrote kleine Kristalle.

MANNHEIM (*a. a. O.*, 201, 219). Schm. bei 189°, PARTHEIL mit AMORT, AMORT, scharf. Löslichkeit wie bei der Aethyl-Verb. MANNHEIM.

	Berechnet	MANNHEIM.		AMORT. Gefunden			
Pt	21.60	21.71	21.72	23.71	21.8	22.22	19.7
Cl	23.58	23.75	23.80		25.98		26.3

α[2]) *Mit Iso-Propyl.* — Aus A. gelbe Kristalle, aus W. Blättchen vom Schmp. 211°. PARTHEIL mit AMORT (*a. a. O.*, 140; bzw. 596); AMORT (*Dissert.*, 31). Das aus W. umkrist. Salz beginnt sich bei 211° unter Weichwerden zu zers. MANNHEIM (*a. a. O.*, 203, 221). Wl. in k. W., PARTHEIL mit AMORT, AMORT, MANNHEIM; leichter l. in [w., MANNHEIM] A., PARTHEIL mit AMORT, AMORT; wl. k. Alkohol. MANNHEIM.

	Berechnet	MANNHEIM.	Gefunden	AMORT.
Pt	21.60	21.77	21.63	23.74
Cl	23.58	23.82	23.46	26.03

β) *Mit Hexapropyldiarsoniumchlorid.* $[(C_3H_7)_3AsCl]_2,PtCl_4$ [?]. — S. unter α).

p[5]) *Mit Butylderivaten.* α) *Mit Tetrabutylarsoniumchlorid.* $2(C_4H_9)_4AsCl,PtCl_4$. — Die Formel unter β), die PARTHEIL und AMORT angeben (ber. 21.63% Pt, 23.67 Cl), ist falsch. MANNHEIM (*a. a. O.*, 191). — Gelbe Kristalle. PARTHEIL mit AMORT (*a. a. O.*, 141); AMORT (*Dissert.*, 32). Aus W. gelbrote derbe Kristalle. MANNHEIM (*a. a. O.*, 205, 222). Schmp. 147°. PARTHEIL mit AMORT; AMORT. Beginnt sich bei 145° bis 147° etwas zu färben, wird dann immer dunkler und von 220° an sehr lebhaft zers. MANNHEIM. Fast unl. in W., PARTHEIL mit AMORT, AMORT; ll. in Alkohol. MANNHEIM; PARTHEIL mit AMORT, AMORT.

	Berechnet	MANNHEIM.	Gefunden	AMORT.
Pt	19.21	19.49	19.30	21.44
Cl	20.97	21.13	20.82	23.7

β) *Mit Hexabutyldiarsoniumchlorid.* $[As(C_4H_9)_3Cl]_2,PtCl_4$ [?]. — S. unter α).

p[6]) *Mit Benzylderivaten.* α) *Mit Tetrabenzylarsoniumchlorid.* $2As(C_7H_7)_4Cl,PtCl_4$. — Die von PARTHEIL (*a. a. O.*, 147) und A. GRONOVER (*Beiträge zur Kenntnis der Hexaalkyldiarsoniumverbindungen, Dissert., Heidelberg* **1899**, 30) aufgestellte, unter β) angegebene Formel (ber. 17.62% Pt (für das wasserfreie Salz), 18.98 Cl, gef. 1.80% H_2O (ber. 1.60)) ist falsch. MANNHEIM (*a. a. O.*, 207, 232). — Man versetzt die [wss., A. MICHAELIS u. U. PAETOW (*Ann.* **233**, (1886) 79)] alkoh. Arsoniumchlorid-Lsg. mit $PtCl_4$-Lsg. im Ueberschuß und wäscht mit Alkohol. PARTHEIL; GRONOVER. — Farblose Nädelchen. PARTHEIL; GRONOVER. Gelber dichter, MICHAELIS u. PAETOW; gern ölig ausfallender Nd. MANNHEIM. Schm. (unscharf) bei 196° bis 198°, PARTHEIL, GRONOVER; 198°. MANNHEIM. Unl. in W. und Alkohol. MICHAELIS u. PAETOW. Kann nicht umkrist. werden. Erhitzen mit A. reduziert. PARTHEIL; GRONOVER.

	Berechnet	MANNHEIM.		GRONOVER. Gefunden		MICHAELIS u. PAETOW.
Pt	15.15	15.39	15.34	17.39		15.45
Cl	16.55	16.74	16.61		18.59*)	

*) Gef. im wasserhaltigen Prod.; s. unter β).

β) *Mit Hexabenzyldiarsoniumchlorid.* $[(C_7H_7)_3AsCl]_2,PtCl_4,H_2O$ [?]. — S. unter α).

p[7]) *Mit Monomethyltribenzylarsoniumchlorid.* $2(CH_3)(C_7H_7)_3AsCl,PtCl_4$. — Aus den wss. Lsgg. der Bestandteile. — Gelber Nd. Schm. bei 173°. L. in HCl. — Gef. 17.22% Pt (ber. 17.18). MICHAELIS u. PAETOW (*a. a. O.*, 76).

q) *Mit Derivaten des Antimonwasserstoffs.* q[1]) *Mit Tetramethylstiboniumchlorid.* $2(CH_3)_4SbCl,PtCl_4$. — Man löst den aus wss. Lsgg. erhaltenen Nd. durch Kochen in W., läßt erkalten und trocknet zwischen Papier. — Orangegelbes kristallinisches Pulver. Färbt sich beim Erhitzen schwarz, entzündet sich sehr bald und hinterläßt Kugeln einer Legierung von Pt mit Sb, aus der sich das Sb durch Kochen mit Königswasser nur unvollständig entfernen läßt. Färbt k. W. gelb. Swl. in Alkalien; leichter l. in HCl. Unl. in A. und Ae. — Gef. 24.75 u. 25.62 % Pt (ber. 25.02). H. LANDOLT (*Ann.* 84, (1852) 61).

q[2]) *Mit Tetraaethylstiboniumchlorid.* α) $4(C_2H_5)_4SbCl,3PtCl_4$. — Man verdunstet die etwas verd. alkoh. Lsg. der Bestandteile. — Gelbe luftbeständige, in W. und A. zll. Kristalle. — Gef. 69.2, 67.2 u. 68.6 K_2PtCl_6 (ber. 68.53). R. LÖWIG (*Dissert., Breslau; J. prakt. Chem.* 64, (1855) 424).

β) $2(C_2H_5)_4SbCl,PtCl_4$. — Aus den Lsgg. der Bestandteile. A. PARTHEIL u. E. MANNHEIM (*Arch. Pharm.* 238, (1900) 175, 178). — Gelber Nd. G. B. BUCKTON (*J. Chem. Soc.* 13, 115; *J. B.* 1860, 373). Orangegelber Nd.; aus HCl enthaltendem W. gelbrote große Oktaeder. Bei 141° zers. Wl. in k. W., PARTHEIL u. MANNHEIM, und in A., PARTHEIL u. MANNHEIM, BUCKTON; leichter l. in h. salzsaurem W. und in Aceton. — Gef. 22.24 u. 22.22 % Pt (ber. 22.14). PARTHEIL u. MANNHEIM.

q[3]) *Mit Tetrapropylstiboniumchlorid.* $2(C_3H_7)_4SbCl,PtCl_4$. — Gelber kristallinischer Nd.; aus salzsaurem W. gelbrote derbe oktaedrische Kristalle. Schm. unter Zers. bei 133°. Ll. in w. W., A. und Aceton; so gut wie unl. in Ae. — Gef. 19.80 u. 19.57 % Pt, 14.25 an Pt gebundenes Cl (ber. 19.64, 14.29). PARTHEIL u. MANNHEIM (*a. a. O.*, 182, 184).

r) *Mit Derivaten des Tellurwasserstoffs. Mit Trimethyltelluroniumchlorid.* $2(CH_3)_3TeCl,PtCl_4$. — Kristalle, die denen der S-Verb. [S. 399] gleichen. — Gef. 9.72 % C, 2.48 H, 25.9 Pt (ber. 9.51, 2.38, 25.88). A. CAHOURS (*Ann. Chim. Phys.* [5] 10, (1877) 50).

X[d, 2]. Von Platin und Chlor mit Sauerstoff und Wasserstoff. *Von basischen Platochloriden.* a) *Mit Hydroxylamin und Pyridin.* $Pt(OH)_2,3PtCl_2,5NH_2OH,5C_5H_5N,4H_2O$. — S. $2[Pt(NH_2OH)_2(C_5H_5N)_2](OH)_2,3[Pt(NH_2OH)_2(C_5H_5N)_2],PtCl_4,8H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) *Mit Propylsulfin.* $Pt(OH)Cl,2(C_3H_7)_2S$. — S. $[Pt((C_3H_7)_2S)_2(OH)Cl]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

X[d, 3]. Von Platin und Chlor mit Stickstoff. A. *Von Platininitritchlorid. Mit Aethylselenin.* $Pt(NO_2)_2Cl_2,2(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2(NO_2)_2Cl_2]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

B. *Von Platinnitratchloriden.* B[1]. *Von Platonitratchlorid.* a) *Mit Iso-Butylsulfin.* $Pt(NO_3)Cl,2(C_4H_9)_2S$. — S. $[Pt((C_4H_9)_2S)_2(NO_3)Cl]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

b) *Mit Aethylselenin.* b[1]) *Allein.* $Pt(NO_3)Cl,2(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2(NO_3)Cl]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

b[2]) *Mit Aethylsulfin.* $Pt(NO_3)Cl,(C_2H_5)_2S,(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)(NO_3)Cl]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

B[2]. *Von Platininitratchloriden.* a) *Von normalem.* α) *Mit Methylamin.* $Pt(NO_3)_2Cl_2,4CH_3NH_2$. — S. $[Pt(CH_3NH_2)_4Cl_2](NO_3)_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit Pyridin.* $Pt(NO_3)_2Cl_2,4C_5H_5N$. — S. $[Pt(C_5H_5N)_4Cl_2](NO_3)_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

b) *Von saurem. Mit Pyridin.* $Pt(NO_3)_2Cl_2,2HNO_3,4C_5H_5N,2H_2O$. — S. $[Pt(C_5H_5N)_4Cl_2](NO_3)_2,2HNO_3,2H_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

B³. *Von Nitrosoplatinverbindungen.* — Sämtliche folgenden Verbb. s. bei den Platiaken unbekannter Natur.

a) *Salzsaures Nitrosoplatonitrit mit Dimethylamin.* $Pt(NO_2)_2.NO.HCl,2(CH_3)_2NH$. — S. $Pt((CH_3)_2NH)_2(NO_2)_2,NO.HCl$.

b) *Platochlorid-salzsaures Nitrosoplatonitrit mit Aethylsulfin.* $2PtCl_2,Pt(NO_2)_2.NO.HCl,6(C_2H_5)_2S$. — S. $Pt((C_2H_5)_2S)_2(NO_2)_2,NO.HCl,2[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_2]$.

c) *Salpetersaures Nitrosoplatochlorid mit Ammoniak und Pyridin.* $PtCl_2.NO.HNO_3,NH_3,C_5H_5N,H_2O$. — S. $Pt(NH_3)(C_5H_5N)Cl_2,NO.HNO_3,H_2O$.

d) *Verbindungen des salzsauren Nitrosoplatochlorids. α) Mit Ammoniak und Aethylamin.* $PtCl_2.NO.HCl,2NH_3,2C_2H_5NH_2,2^1/_2H_2O$. — S. $Pt(NH_3)_2(C_2H_5NH_2)_2Cl_2,NO.HCl,2^1/_2H_2O$.

β) *Mit Ammoniak und Pyridin.* $PtCl_2.NO.HCl,2NH_3,2C_5H_5N,H_2O$. — S. $Pt(NH_3)_2(C_5H_5N)_2Cl_2,NO.HCl,H_2O$.

e) *Platinichlorid-salzsaures Nitrosoplatochlorid mit Ammoniak und Dimethylamin.* $PtCl_4,PtCl_2.NO.HCl,4NH_3,4(CH_3)_2NH,^1/_2H_2O$. — S. $Pt(NH_3)_2((CH_3)_2NH)_2Cl_2,NO.HCl,[Pt(NH_3)_2((CH_3)_2NH)_2Cl_2]Cl_2,^1/_2H_2O$.

f) *Salzsaures Nitrosoplatooxychlorid mit Aethylamin.* $Pt(OH)Cl.NO.HCl,2(C_2H_5)NH_2$. — S. $Pt(C_2H_5NH_2)_2(OH)Cl,NO.HCl$.

g) *Salzsaures Nitrosoplatonitritchlorid mit Aethylamin.* $Pt_2(NO_2)Cl_3.2NO.2HCl,8C_2H_5NH_2,2H_2O$. — S. $Pt_2(C_2H_5NH_2)_8(NO_2)Cl_3,2NO.2HCl,2H_2O$.

X^{d,4}. Von Platin und Chlor mit Schwefel. *Platosulfatchlorid mit Ammoniak und Pyridin.* $Pt(HSO_3)Cl,NH_3,C_5H_5N$. — S. $[Pt(NH_3)(C_5H_5N)(HSO_3)Cl]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

X^e. **Von Verbindungen des Platins mit Brom.** *Uebersicht:* X^{e,1}. Von Platin und Brom allein, S. 410. — X^{e,2}. Von Platin und Brom mit Stickstoff, S. 420. — X^{e,3}. Von Platin und Brom mit Chlor, S. 420.

X^{e,1}. Von Platin und Brom allein. A. *Von Platinsubbromid. Mit Kohlenoxyd und Pyridin.* $PtBr,CO,C_5H_5N$. — S. $Pt_2(CO)_2(C_5H_5N)_2$ bei den Platiaken unbekannter Natur.

B. *Von Platobromid.* a) *Mit Alkylaminen.* a¹) *Mit Methylaminen. α) Mit Monomethylamin.* $PtBr_2,2CH_3NH_2$. — S. trans-$[Pt(CH_3NH_2)_2Br_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

β) *Mit Dimethylamin.* β¹) *Allein.* $PtBr_2,2(CH_3)_2NH$. — S. trans-$[Pt((CH_3)_2NH)_2Br_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

β²) *Mit Ammoniak.* 1. $PtBr_2,NH_3,(CH_3)_2NH$. — S. $[Pt(NH_3)((CH_3)_2NH)Br_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

2. $PtBr_2,2NH_3,2(CH_3)_2NH$. — S. $[Pt(NH_3)_2((CH_3)_2NH)_2]Br_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

a²) *Mit Aethylamin.* α) *Allein.* $PtBr_2,xC_2H_5NH_2$. α¹) *Mit 2 Mol. Aethylamin.* — S. trans- und cis-$[Pt(C_2H_5NH_2)_2Br_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

α[2]) *Mit 4 Mol. Aethylamin.* — S. $[Pt(C_2H_5NH_2)_4]Br_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

β) *Mit Ammoniak.* $PtBr_2,NH_3,C_2H_5NH_2$. — S. $[Pt(NH_3)(C_2H_5NH_2)Br_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

b) *Mit racemischem Propylendiamin.* $PtBr_2,2C_3H_6(NH_2)_2$. — S. $[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)_2]Br_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

c) *Mit Pyridin.* c[1]) *Allein. Mit der Base.* $PtBr_2,xC_5H_5N$. α) *Mit 2 Mol.* C_5H_5N. — S. trans- und cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Br_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

β) *Mit 4 Mol.* C_5H_5N *und 3 und 5 Mol.* H_2O. — S. $[Pt(C_5H_5N)_4]Br_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

c[2]) *Mit Kohlenoxyd.* 1. *Mit der Base.* $PtBr_2,CO,C_5H_5N$. — S. $[Pt(CO)(C_5H_5N)Br_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

2. *Mit dem Bromhydrat.* $C_5H_5N.HBr,PtBr_2,CO$. — S. $[Pt(CO)Br_3]H.C_5H_5N$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

d) *Mit Alkylsulfinen.* d[1]) *Mit Methylsulfin.* $PtBr_2,2(CH_3)_2S$. — S. $[Pt((CH_3)_2S)_2Br_2]$ bei den Diamminplatosalzen und $[Pt((CH_3)_2S)_4]PtBr_4$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

d[2]) *Mit Aethylsulfin.* $PtBr_2,2(C_2H_5)_2S$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2S)_2Br_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

d[3]) *Mit Normal- und mit Iso-Propylsulfin.* $PtBr_2,2(C_3H_7)_2S$. — Wie d[2]).

d[4]) *Mit Normal-, Iso- und Sekundär-Butylsulfin.* $PtBr_2,2(C_4H_9)_2S$. — Wie d[2]).

e) *Mit Aethylensulfin.* $PtBr_2,2S(C_2H_4)_2S$. — S. $[Pt(S(C_2H_4)_2S)_2]Br_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

f) *Mit Thioharnstoff.* $PtBr_2,4CS(NH_2)_2$. — S. $[Pt(CS(NH_2)_2)_4]Br_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

g) *Mit Aethylselenin.* g[1]) *Allein.* $PtBr_2,x(C_2H_5)_2Se$. α) *Mit 1 Mol.* $(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Br_2],PtBr_2$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

β) *Mit 2 Mol.* $(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Br_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

g[2]) *Mit Pyridin.* $PtBr_2,C_5H_5N,(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt(C_5H_5N)((C_2H_5)_2Se)Br_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

g[3]) *Mit Aethylsulfin.* $PtBr_2,(C_2H_5)_2S,(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)Br_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

C. *Von Platoplatinibromid. Mit Ammoniak und Aethylamin.* $PtBr_3,NH_3,C_2H_5NH_2$. — S. bei den Platiaken unbekannter Natur.

D. *Von Platinibromid.* *Uebersicht:* a) Mit Alkylaminen, S. 411. — b) Mit Allylaminbromhydrat, S. 417. — c) Mit Anilin und seinen Homologen, S. 417. — d) Mit Naphthylaminbromhydrat, S. 418. — e) Mit Alkylendiaminen, S. 419. — f) Mit Pyridin und seinen Homologen, S. 419. — g) Mit Piperidinbromhydrat, S. 419. — h) Mit Chinolinbromhydrat, S. 419. — i) Mit Alkylsulfinen, S. 420. — k) Mit Aethylselenin, S. 420.

a) *Mit Alkylaminen.* a[1]) *Mit Methylaminen.* 1. *Mit Monomethylamin.* α) *Mit dem Bromhydrat.* $2CH_3NH_2.HBr,PtBr_4$. — Aus den Bestandteilen in der Kälte gelbroter kristallinischer Nd.; aus verd. HBr braunrote bis hellbraune glitzernde sechsseitige reguläre Täfelchen. A. GUTBIER u.

F. Bauriedel (*Ber.* 42, (1909) 4246); F. Bauriedel (*Unterss. über das Platin. Dissert., Erlangen (Nürnberg)* 1910, 18). — Schwarzbraun mit halbmetallischem Glanze. Ditrigonal skalenoedrisch. $a = 80°42'$ (a : c = 1 : 1.5387). Durch sehr langsame Abkühlung w. wss. Lsgg. mit den Formen c{111}, s{11$\bar{1}$} und r{100}. (111) : (11$\bar{1}$) = *74°17', (111) : (100) = 60°31', (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}$1) = 113°2', (100) : (11$\bar{1}$) = 56°27'. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach c{111}. Stark negative Doppelbrechung. Ries (*Privatmitteilung*) bei P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* 1906, I, 493). Nach H. Lenk bei Bauriedel meist Oktaeder, dazu untergeordnet Würfel. — Aus der Mutterlauge beim nachträglichen Verdunstenlassen noch meßbare rhombische Kristalle. Nach dem Zerreiben gelbbraunes Pulver, das bei 260° nicht schm. Kaum l. in abs. A. — Gef. 26.07, 26.03 u. 26.26% Pt (ber. 26.40). Gutbier u. Bauriedel; Bauriedel.

β) *Mit dem Chlorhydrat.* $2CH_3NH_2.HCl,PtBr_4$. — Aus HBr enthaltender Methylamin-Lsg. [Näheres im Original] und $PtCl_4$. — Zinnoberrote lebhaft glänzende Kristalle. — Gef. 30.42% Pt, 0.9250 g AgCl + AgBr (ber. 30.23, 0.940). R. Maly u. Fr. Hinteregger (*Monatsh.* 3, (1882) 89 *Anmerkung*).

2. *Mit Dimethylaminbromhydrat.* $2(CH_3)_2NH.HBr,PtBr_4$. — Aus den Bestandteilen gelblich roter kristallinischer Nd., aus verd. HBr prachtvolle rote Nadeln. Gutbier u. Bauriedel (*a. a. O.*, 4247); Bauriedel. U. Mk. breite Spieße, schlanke dünne rhombische Prismen und rote Nadeln. Lenk. — Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.9939 : 1 : 1.9951. H. Topsöe (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1882; *Z. Kryst.* 8, (1884) 250). Beobachtete Formen q{011} und m{110}, nach q dünnprismatisch, Hjortdahl (*Univers.-Programm, Christiania* 1881; *Z. Kryst.* 6, (1886) 463); q{011}, m{110}, o{111}, c{001}, zuweilen noch sehr klein ausgebildet s{012} und selten in Spuren b{010}. (011) : (01$\bar{1}$) = *53°14½', (011) : 012) = 18°38½', (110) : (1$\bar{1}$0) = *89°39', (110) : (111) = 19°28', (110) : (011) = 50°59½', (111) : (011) = 41°58'. Topsöe. Auch Hjortdahl maß die Winkel. Vollkommene Spaltbarkeit nach q{011}, deutliche nach c{001}. Tief karmoisinrot. S. a. Ries (*Z. Kryst.* 36, (1902) 332). — Das durch Zerreiben erhaltene gelblich-rote Pulver färbt sich beim schnellen Erhitzen bei etwa 200° dunkler und schm. gegen 232°. — Gef. 25.62, 25.72 u. 25.67% Pt (ber. 25.43). Gutbier u. Bauriedel; Bauriedel.

3. *Mit Trimethylaminbromhydrat.* $2(CH_3)_3N.HBr,PtBr_4$. — Aus den Bestandteilen in der Kälte roter kristallinischer Nd.; aus verd. HBr dunkelrote reguläre Kristalle, meist Oktaeder, untergeordnet Hexaeder. Gutbier u. Bauriedel; Bauriedel (*Dissert.*, 19). — Karmoisinrote diamantglänzende Kubooktaeder oder Hexaeder mit untergeordnetem {111}, von vollkommener hexaedrischer Spaltbarkeit. Topsöe. Oktaedrisch spaltbar. D. 2.718. Ries (*a. a. O.*, 346). Nach Groth (*a. a. O.*, 475). — Nach dem Zerreiben rötlich-gelbes Pulver, das sich bei wenig über 200° dunkler färbt und bei 253° bis 254° unter Zers. schm. Kaum merklich l. in h. abs. A. — Gef. 24.23, 24.03 u. 24.40% Pt (ber. 24.54). Gutbier u. Bauriedel; Bauriedel.

4. *Mit Tetramethylammoniumbromid.* $2(CH_3)_4NBr,PtBr_4$. — Aus den gemischten Lsgg. der Bestandteile dicker sehr fein kristallinischer Nd., nach der Reinigung rote lebhaft glänzende Kristalle von oktaedrischem Habitus. Farbe nach Raddle 28. Karmin g. A. Gutbier u. A. Rausch (*J. prakt. Chem.* [2] 88, (1913) 413). Hat dieselben Eigenschaften wie die Cl-Verb. [S. 362]. Topsöe. — Von den beiden Modifikationen der Verb. wird die pseudosymmetrische (-hexakisoktaedrische) durch Abkühlung der regulären hexakisoktaedrischen auf tiefe Tempp. erhalten. Die letztere, $D.^{18}$ 2.402, von vollkommener Spaltbarkeit nach {111}, bildet sich bei sehr langsamer Abkühlung im schwedischen Topf aus wss. Lsg. in großen Oktaedern. A. Ries (*Z. Kryst.* 49, (1911) 522). — Gef. 23.37% Pt (ber. 23.72). Gutbier u. Rausch.

a²) *Mit Aethylaminen.* 1. *Mit Monoäthylaminbromhydrat.* $2C_2H_5NH_2.HBr, PtBr_4$. — Aus den Bestandteilen in der Kälte gelbroter stark glitzernder Nd.; aus verd. HBr schimmernde Plättchen. GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL (*Dissert.*, 20). U. Mk. ungewöhnlich glänzende sechsseitige taflig verzerrte Kristalle, ein deutlich monoklines Hohlprisma oder von eher monoklinem als rhombischem Habitus. Die Kristalle sind meist flachprismatisch entwickelt und löschen im Polarisationsmikroskop wenig schief aus. LENK. — Ditrigonal skalenoedrisch. a : c = 1 : 1.1468; α = 93° 27½'. H. TOPSÖE (*Ber. Wien. Akad.* [II] **73**, (1876) 99). Karmoisinrote Kristalle mit denselben Formen wie die Cl-Verb. [S. 363]. Gewöhnlich sind r{100} und ϱ{22$\bar{1}$} gleichzeitig ausgebildet. (111) : (100) = *52° 56½', (2$\bar{1}\bar{1}$) : (100) = 37° 4½', (100) : (22$\bar{1}$) = 47° 0', (100) : (010) = 87° 26'. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach c{111}. Negative Doppelbrechung. TOPSÖE; auch bei GROTH (*a. a. O*, 495). — Das rötlich gelbe Pulver ist bei 264° noch nicht geschm. — Gef. 25.39, 25.34 u. 25.32% Pt (ber. 25.43). GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL.

2. *Mit Diaethylaminbromhydrat.* $2(C_2H_5)_2NH.HBr,PtBr_4$. — Aus den Bestandteilen ziegelroter Nd.; aus verd. HBr rote glänzende Platten und Spieße. GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL. Monokliner Habitus. LENK. — Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.9304 : 1 : 0.8671; β = 94° 12½'. m{110}, r{10$\bar{1}$}, d{101}, q{011} und ω{11$\bar{1}$}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *85° 43', (10$\bar{1}$) : (11$\bar{1}$) = 33° 9', ($\bar{1}$01) : (011) = 57° 33', (110) : (011) = *60° 57', ($\bar{1}$10) : (011) = 66° 4', ($\bar{1}$11) : 011) = 36° 12', (111) : (110) = *39° 22', ($\bar{1}$01) : (101) = 85° 51½', (101) : (110) = 58° 41½', (101) : (011) = 55° 15', ($\bar{1}$11) : (110) = 91° 33'. Karmoisinrot. Lebhaft diamantglänzend. TOPSÖE (*a. a. O.*, 104). Nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 507). S. a. RIES (*Z. Kryst.* **36**, (1902) 334). — Das schwach gelbstichig rote Pulver erweicht bei etwa 246° und schm. unter Zers. bei 251° bis 252°. — Gef. 23.37, 23.58 u. 23.54% Pt (ber. 23.70). GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL.

3. *Mit Triaethylaminbromhydrat.* $2(C_2H_5)_3N.HBr,PtBr_4$. — Scheidet sich auch aus stärker konz. Lsgg. der Bestandteile erst allmählich aus. — Rötlicher Nd.; aus verd. HBr rubinrote Kristalle. GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL (*Dissert.*, 21). Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.9902 : 1 : 0.9287; β = 101° 2½'. TOPSÖE (*a. a. O.*, 106). Neu ber. von RIES (*Z. Kryst.* **36**, (1902) 351). Beobachtete Formen r{10$\bar{1}$}, m{110}, q{011}, d{101}, ω{11$\bar{1}$}, o{111} und außerdem x{121}. Entweder kurzprismatisch nach m oder durch gleiche Entwicklung von m und r rhomboederähnlich. (011) : (01$\bar{1}$) = 95° 21½', (110) : ($\bar{1}$10) = *91° 38', (011) : ($\bar{1}$01) = *60° 33½', (011) : (110) = 55° 11', (10$\bar{1}$) : (110) = *64° 16', (011) : (121) = 27° 12', (110) : (121) = 28° 20', ($\bar{1}$01) : (121) = 87° 30', (101) : (110) = 57° 15', (101) : (011) = 54° 17½', (011) : ($\bar{1}$10) = 68° 28', (11$\bar{1}$) : (110) = 40° 13', ($\bar{1}$11) : (011) = 37° 19', ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$11) = 36° 32', ($\bar{1}$01) : (101) = 86° 13½', (101) : (121) = 50° 32½'. Nach GROTH (*a. a. O.*, 519). Der zuerst allein erhaltene große flach prismatisch entwickelte Kristall löscht schief aus und ist eher monoklin als rhombisch. Die aus dessen Mutterlauge erhaltenen Kristalle sind rubinrote dicke Platten von 1 bis 2 mm Durchmesser mit rhombendodekaedrischem Habitus; Kanten gerundet, Flächen gerieft, lebhafte Doppelbrechung, Auslöschung diagonal auf einem meist glatten Flächenpaare. LENK bei GUTBIER u. BAURIEDEL. Das rotstichig gelbe Pulver schm. unter Zers. bei 231° bis 232°. — Gef. 21.99% Pt (ber. 22.19). GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL.

4. *Mit Tetraaethylammoniumbromid.* $2(C_2H_5)_4NBr,PtBr_4$. — Aus der konz. Lsg. roter fein kristallinischer Nd. von verfilzten Kriställchen. Farbe nach RADDLE 29. Karmin g. A. GUTBIER u. A. RAUSCH (*J. prakt. Chem.* [2] **88**, (1913) 413). — Erste Modifikation: Pseudosymmetrisch (-hexakistetraedrisch). D.¹⁷ 2.208. Stabil unter 124° bis zu Tempp. unter 0°. Aus h. W. bei langsamer Abkühlung große mimetische Kubooktaeder oder Tafeln nach Pseudohexaederflächen. Beobachtet (100) : (001) = 90° 9', ($\bar{1}$00) : (001) = 90° 1', (100) : 010) = 90° 2', (001) : (1$\bar{1}$1) = 54° 59', (001) : (111) = 55° 4', (100) : (111) =

55° 10', (100):(1$\bar{1}$1) = 55° 14', ($\bar{1}$00):($\bar{1}$11) = 54° 9', (010):(111) = 54° 8', (111):(1$\bar{1}$1) = 71° 52'. Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaeder. Erste Mittellinie fast senkrecht auf c{001}. 2E = etwa 5°. Starke negative Doppelbrechung. — Zweite Modifikation: Regulär, hexakistetraedrisch. Stabil von 124° an aufwärts. A. Ries (*Z. Kryst.* 49, (1911) 542). — Gef. 20.19% Pt (ber. 20.87). Gutbier u. Rausch.

a[3]) *Mit Methylaethylaminen.* 1. *Mit Dimethylamin- und Diaethylaminbromhydrat.* $(CH_3)_2NH.HBr,(C_2H_5)_2NH.HBr,PtBr_4$. — a:b:c = 0.582:1:0.826. J. A. Le Bel (*Compt. rend.* 125, (1897) 351).

2. *Mit Trimethylmonoaethylammoniumbromid.* $2(CH_3)_3(C_2H_5)NBr,PtBr_4$. — Aus h. W. oder durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temp. große reguläre hexakisoktaedrische, nach {111} vollkommen spaltbare Oktaeder. D.[17] 2.319. Durch Abkühlung von Spaltblättchen davon nach {111} entsteht die pseudosymmetrische (-hexakisoktaedrische) Modifikation. Ries (*a. a. O.*, 524).

3. *Mit Dimethyldiaethylammoniumbromid.* $2(CH_3)_2(C_2H_5)_2NBr,PtBr_4$. — Erste Modifikation: Aus h. wss. Lsg. durch Abkühlung oder bei gewöhnlicher Temp. durch freiwillige Verdunstung. Pseudosymmetrisch, angenähert tetragonal skalenoedrisch. D.[17] 2.350. a:b:c = 1:1.1106. Beobachtete Formen c{001}, o{111}, o'{1$\bar{1}$1} und a{100}. Taflig nach c{001} oder o{111}. (001):(111) = *57° 31', (111):(1$\bar{1}$1) = 73° 12', 73° 0', 73° 44' (an demselben Kristall), (100):(111) = 53° 27'. Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaeder. Mittelstarke positive Doppelbrechung. — Zweite Modifikation: Zufällig beim Abkühlen einer wss. Lsg. erhalten. Stabil von gewöhnlicher Temp. bis 76°. Monoklin, sphenoidisch. D.[18] 2.347. a:b:c = 0.7468:1:0.7525; β = 95° 53'. Beobachtete Formen m{110}, μ{1$\bar{1}$0}, q{011}, $\varkappa${0$\bar{1}$1}, r{101}, ϱ{$\bar{1}$01}, b{010}, β{0$\bar{1}$0}. Langprismatische, meist zu sternförmigen Häufchen vereinigte kleine Kriställchen. (110):(1$\bar{1}$0) = *73° 13', (110):(101) = *53° 17', ($\bar{1}$10):($\bar{1}$01) = 53° 18', (101):(011) = 53° 48', (101):($\bar{1}$01) = 90° 33', ($\bar{1}$01):($\bar{1}$01) = 95° 31'. An den Prismenflächen keine Auslöschung. Beide optische Achsen ziemlich geneigt gegen die Normale der beiden Prismenflächen. — Dritte Modifikation: Oefter aus dem schwedischen Topfe. Wandelt sich nach dem Herausnehmen aus der w. Lsg. sehr schnell in die erste Modifikation um. [Näheres über die Umwandlungserscheinungen im Original.] Stabil von 73° bis zum Schmp. Regulär, wahrscheinlich hexakistetraedrisch. Habitus und Spaltbarkeit wie bei der ersten Modifikation. Ries (*a. a. O.*, 530).

4. *Mit Monomethyltriaethylammoniumbromid.* $2(CH_3)(C_2H_5)_3NBr,PtBr_4$. — Die erste, pseudosymmetrische (-hexakisoktaedrische) Modifikation, D.[17] 2.250, krist. aus w. wss. Lsg. beim Abkühlen auf gewöhnliche Temp. in Pseudokubooktaedern, von vollkommener Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaeder und mit kräftiger Doppelbrechung. Die zweite, regulär hexakisoktaedrische krist. aus h. Lsg. beim Abkühlen auf 32°. Besitzt vollkommene Spaltbarkeit nach {111}. Geht unter 32° in die erste Modifikation über. [Umwandlungserscheinungen im Original.] Ries (*a. a. O.*, 536).

a[4]) *Mit Propylaminen.* 1. *Mit Monopropylaminbromhydrat.* $2C_3H_7NH_2.HBr,PtBr_4$. α) *Mit Normal-Propyl.* — Aus den Bestandteilen gelblich roter Nd.; aus verd. HBr rote Platten. A. Gutbier u. F. Bauriedel (*Ber.* 42, (1909) 4248); F. Bauriedel (*Unterss. über das Platin, Dissert., Erlangen* (*Nürnberg*) 1910, 22). U. Mk. deutlich monokline Hohlprismen. Lenk bei Bauriedel. Aus der Mutterlauge noch leuchtend rote sehr gut ausgebildete breite, gleichfalls monokline Spieße. Das gelblich rote Pulver schm. bei schnellem Erhitzen unter Zers. zwischen 257° und 258°. — Gef. 24.33 u. 24.39% Pt (ber. 24.54). Gutbier u. Bauriedel; Bauriedel.

β) *Mit Iso-Propyl.* — Aus den Bestandteilen bei gewöhnlicher Temp. gelbroter glitzernder kristallinischer Nd.; aus verd. HBr Kristalle. GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL. Hellrote sechsseitige schwach doppelbrechende Täfelchen und Schüppchen, diamantglänzend, von mehr monoklinem als rhombischem Aeußeren. Meist flach prismatisch entwickelt. Schiefe Auslöschung. LENK. Das gelbrote Pulver schm. bei 250° bis 260° unter Zers., BAURIEDEL, färbt sich wenig über 200° dunkler und schm. bei 267°. GUTBIER u. BAURIEDEL. — Gef. 23.72, 23.97 u. 24.46 % Pt (ber. 24.54). GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL.

2. *Mit Dipropylaminbromhydrat.* $2(C_3H_7)_2NH.HBr,PtBr_4$. — Die erste Modifikation wurde von A. RIES (*Z. Kryst.* 36, (1902) 339) aus alkoh. Lsg. bei 8°, die zweite von J. A. LE BEL (*Compt. rend.* 125, (1897) 351) aus wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. und von RIES bisweilen auch aus alkoh. Lsg. neben der ersten erhalten. [Die folgenden kristallographischen Angaben nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1906, I, 510).] — Erste Modifikation: D. 2.229. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.1160 : 1 : 0.6108; β = 101°45'. a{100}, b{010}, o{111}, ω{$\bar{1}$11}, c{001}. (111) : (1$\bar{1}$1) = *52°4', ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = *59°48', (111) : ($\bar{1}$11) = 69°12', (111) : ($\bar{1}$11) = *51°54', (110) : (1$\bar{1}$0) = 94°57'. Unvollkommene Spaltbarkeit nach {110}. Braunschwarz metallisch; in dünneren Blättchen braunrot durchsichtig, in dickeren Kristallen undurchsichtig. Achsenebene parallel {010}. Erste Mittellinie nahe parallel c. RIES. — Zweite Modifikation: D. 2.492. RIES. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.4089 : 1 : 0.7349; β = 93°24'. LE BEL. Nach der c-Achse langprismatische Kristalle von m{110}, b{010}, n{210}, l{410}, am Ende c{001}, q{011}, s{012}, zuweilen noch d{101}; oder m{110}, a{100}, d{101}, r{10$\bar{1}$}, c{001}, q{011}, ω{11$\bar{1}$}. Vereinzelt Zwillinge nach a{100}. LE BEL; RIES. (100) : (101) = 59°48', (101) : ($\bar{1}$01) = 55°12', ($\bar{1}$11) : (011) = 23°12½', (100) : (110) = *54°35', (110) : (10$\bar{1}$) = *75°4', ($\bar{1}$01) : (011) = *44°45', (10$\bar{1}$) : (11$\bar{1}$) = 33°42', (001) : (011) = 36°17'. LE BEL. [Messung weiterer Winkel von RIES im Original.] Vollkommene bis ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach m{110}, deutliche nach c{001}. Tief braunrot. Achsenebene b{010}; durch c{001} erscheint das Bild einer optischen Achse. RIES.

3. *Mit Tripropylaminbromhydrat.* $2(C_3H_7)_3N.HBr,PtBr_4$. — Aus den Bestandteilen. — Tiefroter schön glänzender Nd.; bei der Reinigung kompakte Drusen. Rhombische Doppelpyramiden? Farbe nach RADDLE 25. Purpur g. Zwl. — Gef. 20.02 % Pt (ber. 20.27). A. GUTBIER u. A. RAUSCH (*J. prakt. Chem.* [2] 88, (1913) 414).

4. *Mit Tetrapropylammoniumbromid.* $2(C_3H_7)_4NBr,PtBr_4$. — Erste Modifikation: Durch freiwilliges Verdunsten der wss. Lsg. bei 9°. Tetragonal (skalenoedrisch?). a : c = 1 : 1.085. D.[17] 2.346. Oktaederähnliche Kristalle mit, neben o{111}, regelmäßig noch c{001}, hier und da nach der letzteren Fläche dünntaflig. (001) : (111) = *57°28', (111) : (1$\bar{1}$1) = 73°28'. Vollkommene Spaltbarkeit nach {111}. Optisch einachsig. Positive Doppelbrechung. — Zweite Modifikation: Zweimal zufällig beim Verdunsten der wss. Lsg. bei Zimmer-Temp. erhalten, während sich sonst dabei stets die dritte Modifikation ausscheidet. Rhombisch pyramidal. a : b : c = 0.9533 : 1 : 0.9222. D.[18] 1.956. s{201}, σ{20$\bar{1}$}, q{011}, ϰ{01$\bar{1}$}, m{110}, o{111}, ω{11$\bar{1}$}, c{001}, γ{00$\bar{1}$}, a{100}. (001) : (201) = *62°40', (001) : (011) = *42°41', (111) : (1$\bar{1}$1) = 73°36', (111) : (011) = 35°28', (201) : (111) = 37°46'. Bis etwa 190° unverändert. Bei dieser Temp. sehen die Kristalle schwarzmetallisch aus und sind auch im gewöhnlichen Lichte undurchsichtig, nehmen aber beim Abkühlen die frühere Farbe wieder an. — Dritte Modifikation: Beim Verdunsten über H_2SO_4 und durch Abkühlen h. wss. Lsgg. auf 30°. Monoklin domatisch. a : b : c = 0.9584 : 1 : 0.9260; β = 90°30'. D.[18] 1.933. c{001}, γ{00$\bar{1}$}, o{111}, π{$\bar{1}$11}, p{11$\bar{1}$}, ω{$\bar{1}$1$\bar{1}$}, q{011}, ϰ{01$\bar{1}$}, x{221}, ξ{$\bar{2}$1$\bar{2}$}, y{$\bar{2}$21}, ν{22$\bar{1}$}, s{201}, σ{$\bar{2}$0$\bar{1}$}, t{$\bar{2}$01}, τ{20$\bar{1}$}, u{203}. Pseudoquadratische dünne

Täfelchen nach c{001} mit sämtlichen angegebenen Flächen, vereinzelt auch dünntaflige Dreiecke. (001):(111) = *53° 14', (001):($\bar{1}$11) = *53° 43', (001):(011) = *42° 48', (111):(1$\bar{1}$1) = 67° 16', ($\bar{1}$11):($\bar{1}\bar{1}$1) = 67° 42', (111):($\bar{1}$11) = 71° 30', (001):(201) = 62° 20', (001):($\bar{2}$01) = 63° 10', (001):(221) = 69° 11', (001):($\bar{2}$21) = 69° 47'. Vollkommene Spaltbarkeit nach c{001}. Optisch zweiachsig. Achsenwinkel ziemlich groß. Ebene der optischen Achsen fast genau parallel a{100}; b ist zweite Mittellinie. Optisch negativ. Wird beim Erhitzen auf 153° regulär (dyakisdodekaedrisch). Die Rückumwandlung erfolgt bei etwa 130°. — Vierte Modifikation: Bildet sich aus h. Lsg. bei 60° bis 70° vorübergehend in Pseudotetraedern und Pseudooktaedern. Pseudotetraedrisch-pentagondodekaedrisch. — Fünfte Modifikation: Aus h. wss. Lsg. Regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch. Tetraeder, Triakistetraeder, Hexakistetraeder und Oktaeder. — [Angaben über die Mikrokristallisationserscheinungen im Original.] — Gef. 18.40% Pt bei Kristallen der zweiten, 18.49 bei solchen der dritten Modifikation (ber. 18.62). A. Ries (*Z. Kryst.* **49**, (1911) 568).

a[5]) *Mit Monomethyltripropylammoniumbromid.* $2(CH_3)(C_3H_7)_3NBr,PtBr_4$. — Die erste Modifikation bildet sich aus h. wss. Lsg. Die zweite ist von 130° aufwärts stabil. Wahrscheinlich gibt es noch weitere Modifikationen. — Erste Modifikation: Monoklin prismatisch. a:b:c = 0.9864:1:0.9971; β = 95° 51'. D.[17] 2.098. o{111}, ω{$\bar{1}$11}, c{001}, a{100}. Pseudooktaeder oder Pseudokubooktaeder von regelmäßiger oder verzerrter Form. (001):(111) = *52° 1', (001):($\bar{1}$11) = 57° 35', ($\bar{1}$11):($\bar{1}\bar{1}$1) = *72° 43', (111):(1$\bar{1}$1) = 67° 11', (111):($\bar{1}$11) = 71° 14', ($\bar{1}$00):($\bar{1}$11) = 57° 5', (100):(111) = 51° 40'. Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach o{111} oder ω{$\bar{1}$11} oder nach beiden. Beim Erhitzen auf 90° tritt eine starke Änderung der Doppelbrechung diskontinuierlich auf. Bei 130° optisch isotrop. Beim Abkühlen Rückumwandlung in eine doppelbrechende Modifikation bei 124°. — Zweite Modifikation: Regulär hexakistetraedrisch. Ries (*a. a. O.*, 555).

a[6]) *Mit Triaethylmonopropylammoniumbromid.* $2(C_2H_5)_3(C_3H_7)NBr,PtBr_4$. — Von den zwei Modifikationen bildet sich die erste aus h. wss. Lsg. beim Abkühlen, die zweite aus der ersten beim Erhitzen auf 134°. — Erste Modifikation: Pseudosymmetrisch (-hexakistetraedrisch). Pseudooktaeder mit {100} und {001} wie bei der Cl-Verb. [S. 373]. Bei Mikrokristallisationen bilden sich Pseudotetraeder. Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaeder. — Zweite Modifikation: Regulär hexakistetraedrisch. Wandelt sich beim Abkühlen auf 130° in die erste Modifikation um. Ries (*a. a. O.*, 551).

a[7]) *Mit Butylaminen.* 1. *Mit Monobutylaminbromhydrat.* $2C_4H_9NH_2.HBr,PtBr_4$. α) *Mit Normal-Butyl.* — Aus den Bestandteilen bei gewöhnlicher Temp. — Gelbroter Nd. Aus HBr gelbrote prächtig glänzende Plättchen. Gutbier u. Bauriedel; Bauriedel (*Dissert.*, 23). Rhombische lang gestreckte sechsseitige gerade auslöschende Täfelchen. Lenk. Das gelbrote Pulver färbt sich bei etwa 200° dunkel und schm. bei 256° unter Zers. — Gef. 23.75, 23.67 u. 23.48% Pt (ber. 23.70). Gutbier u. Bauriedel; Bauriedel.

β) *Mit Iso-Butyl.* — Aus den Bestandteilen in der Kälte augenblicklich. — Gelbroter glitzernder Nd. Aus verd. HBr leuchtend gelbrote feine monokline Prismen; bei einer zweiten Kristallisation rubinrote feine Spieße oder Nadeln. Gutbier u. Bauriedel; Bauriedel (*Dissert.*, 24). U. Mk. flach prismatisch entwickelt. Auslöschung wenig schief. Lenk. Das rotgelbe Pulver färbt sich beim schnellen Erhitzen bei 264° dunkler, erweicht und schm. unter Zers. bei 266°. — Gef. 23.45, 23.44 u. 23.58% Pt (ber. 23.70). Gutbier u. Bauriedel; Bauriedel.

2. *Mit Di-iso-butylaminbromhydrat.* $2(C_4H_9)_2NH.HBr,PtBr_4$. — Nur aus stark konz. Lsgg. der Bestandteile allmählich. — Nach einigen Wochen tiefroter Nd.; aus HBr enthaltendem A. parallel auslöschende lang gestreckte

Prismen. Farbe nach RADDLE 25. Purpur g. — Gef. 20.57% Pt (ber. 20.87). A. GUTBIER u. A. RAUSCH (*J. prakt. Chem.* [2] 88, (1913) 414).

3. *Mit Tri-iso-butylaminbromhydrat.* $2(C_4H_9)_3N.HBr,PtBr_4$. — Rote Kriställchen. Farbe nach RADDLE 30. Karmin i. Verhältnismäßig swl. — Gef. 18.78% Pt (ber. 18.64). GUTBIER u. RAUSCH.

a[8]) *Mit Aethylbutylaminen.* 1. *Mit Monaethylmono-iso-butylaminbromhydrat.* $2(C_2H_5)(C_4H_9)NH.HBr,PtBr_4$. — D. 2.440. Ditetragonal bipyramidal (pseudotetragonal). a : c = 1 : 2.2935. d{101}, m{110}, e{103}, selten als schmale Abstumpfung a{100}. (101) : (10$\bar{1}$) = *47° 7', (101) : (011) = 80° 48', (103) : ($\bar{1}$03) = 74° 47', (103) : (013) = 50° 41 ½'. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach d{101}. Positive Doppelbrechung. Teils einachsige, teils zweiachsige Kristalle mit 2 E = etwa 16° und verschiedener Orientierung der Achsenebene; bisweilen auch ein- und zweiachsige Teile nebeneinander. A. RIES (*Z. Kryst.* 36, (1902) 343). Vgl. GROTH. Andere Kristalle zeigen nach LE BEL (*Privatmitteilung*) bei P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig,* 1906, I, 514) einen deutlichen pseudotetragonalen Zwillingsbau.

2. *Mit Triaethylmonobutylammoniumchlorid.* $2(C_2H_5)_3(C_4H_9)NBr,PtBr_4$. — Erste Modifikation: Aus wss. Lsg. durch freiwilliges Verdunsten bei 11°. Regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch. D.[17] 2.100. Einzelne Teile besitzen anomale Doppelbrechung. Vollkommene Spaltbarkeit nach {111}. — Zweite Modifikation: Beim Verdunsten eines Tropfens auf einem Objektglas über freier Flamme. Regulär, dyakisdodekaedrisch. — Dritte Modifikation: Bildet sich zwischen etwa 60° und 80°. Doppelbrechend und von prismatischem Habitus. A. RIES (*Z. Kryst.* 49, (1911) 558).

a[9]) *Mit Iso-Amylaminen.* 1. *Mit Monoamylaminbromhydrat.* $2C_5H_{11}NH_2.HBr,PtBr_4$. — Nach dem Reinigen leuchtend rote zll. Kriställchen von schiefer Auslöschung. Farbe nach RADDLE 25. Purpur g. — Gef. 22.74% Pt (ber. 22.94). GUTBIER u. RAUSCH (*a. a. O.*, 414).

2. *Mit Diamylaminbromhydrat.* $2(C_5H_{11})_2NH.HBr,PtBr_4$. — Rein nur aus alkoh. Lsg. zu erhalten; nach längerer Zeit rote tafelförmige Kristalle, u. Mk. von paralleler Auslöschung. Farbe nach RADDLE 28. Karmin i. — Gef. 19.90% Pt (ber. 19.70). GUTBIER u. RAUSCH (*a. a. O.*, 415).

3. *Mit Triamylaminbromhydrat.* $2(C_5H_{11})_3N.HBr,PtBr_4$. — Aus der gemischten Lsg. der Bestandteile bei Zimmer-Temp. — Leuchtend rote Kriställchen; nach der Reinigung schief auslöschende Prismen mit deutlichen Spaltflächen. Farbe nach RADDLE 2. Zinnober m. Zwl. in den üblichen Lösungsmitteln. — Gef. 17.52% Pt (ber. 17.25). GUTBIER u. RAUSCH.

b) *Mit Allylaminbromhydrat.* $2C_3H_5NH_2.HBr,PtBr_4$. — Durch Umkristallisieren des zuerst aus den Bestandteilen erhaltenen Nd. leuchtend rote sehr kleine Kristalle von schiefer Auslöschung zwischen gekreuzten Nicols, Farbe nach RADDLE 29. Karmin k. Verhältnismäßig ll. — Gef. 24.63% Pt (ber. 24.68), GUTBIER u. RAUSCH.

c) *Mit Anilin und seinen Homologen.* — Sämtliche Verbb. aus den Bestandteilen dargestellt.

c[1]) *Mit Anilinbromhydrat.* $2C_6H_5NH_2.HBr,PtBr_4$. — Gelblichroter Nd. Aus verd. HBr gelbrote dünne zarte seidenglänzende Nadeln, u. Mk. rotgoldne kleine verfilzte, stark lichtbrechende doppelbrechende diamantglänzende Schüppchen, daneben regulär erscheinende Kristallskelette. Beim Zerreiben hellrotes Pulver, das bei 260° noch nicht schm. — Gef.

22.51, 22.62 u. 22.63 (I), 22.55 (II)% Pt (ber. 22.62). F. BAURIEDEL (*Unterss. über das Platin, Dissert., Erlangen* (*Nürnberg*) **1910**, 26 [I]); C. J. OBERMAIER (..... *Zur Kenntnis von Platin u. Gold, Dissert., Erlangen* **1910**, 48 [II]); A. GUTBIER mit BAURIEDEL u. OBERMAIER (*Ber.* **43**, (1910) 3230). [Kristallographisch (so auch die folgenden Verbb.) untersucht von LENK bei GUTBIER u. BAURIEDEL.]

c²) *Mit Toluidinbromhydrat.* $2C_7H_9N.HBr,PtBr_4$. *α) Mit der o-Verbindung.* — Gelbroter kristallinischer Nd. Aus verd. HBr leuchtend gelbrote seidenglänzende Nadeln, eher rhombisch als monoklin. Auslöschung grade. Aus der Mutterlauge rotgelbe farnkrautähnlich aneinandergelagerte Nadeln. Das durch Zerreiben erhaltene rotgelbe Pulver beginnt bei schnellem Erhitzen bei etwa 222° zusammenzusintern und schm. unter Zers. bei 225° bis 226°. — Gef. 22.19 u. 22.11% Pt (ber. 21.91). BAURIEDEL (*Dissert.*, 28); A. GUTBIER (*a. a. O.*, 3231); LENK.

β) Mit der m-Verbindung. — Gelbroter Nd. Aus verd. HBr leuchtend rote glänzende kleine Kristalle von tafliger Form. Doppelbrechend, eher monoklin als rhombisch. Beim langsamen Erkalten zweite Kristallisation von leuchtend roten zu Wärzchen vereinigten Aggregaten. Schm. nach dem Zerreiben zu einem rotgelben Pulver nach vorherigem Zusammensintern unter Zers. bei 266°. — Gef. 21.69 u. 22.38% Pt (ber. 21.91). BAURIEDEL (*Dissert.*, 29); GUTBIER; LENK.

γ) Mit der p-Verbindung. — Gelbroter prächtig glitzernder kristallinischer Nd. Aus verd. HBr gelbrote glasglänzende Nadeln, u. Mk. monokline taflige Prismen mit gerader Auslöschung. Das durch Zerreiben erhaltene rötlich gelbe Pulver schm. nach vorherigem Zusammensintern unter Zers. bei 268° bis 269°. — Gef. 21.92 u. 21.74% Pt (ber. 21.91). BAURIEDEL; GUTBIER; LENK.

c³) *Mit Xylidinbromhydrat.* $2C_8H_{11}N.HBr,PtBr_4$. *α) Mit der 1. 2. 4.-Verbindung.* — Gelbroter Nd. Aus verd. HBr leuchtend rote seidenglänzende verfilzte Nadeln und zarte Spieße, u. Mk. rhombische schlanke leistenförmige taflige Kristalle von gerader Auslöschung. Schm. nach dem Verreiben zu einem rötlichen Pulver bei schnellem Erhitzen nach vorherigem Zusammensintern unter Zers. bei 262° bis 263°. — Gef. 21.00 u. 21.08% Pt (ber. 21.24). BAURIEDEL (*Dissert.*, 30); GUTBIER (*a. a. O.*, 3232); LENK.

β) Mit der 1. 3. 4.-Verbindung. — Aus verd. HBr gelbrote zarte seidenglänzende verfilzte Nadeln, Plättchen und Spieße; u. Mk. schlanke leistenförmige Kristalle von gerader Auslöschung. Das rötlichgelbe Pulver schm. nach Zusammensintern bei 256°. — Gef. 20.73 u. 20.65% Pt (ber. 21.24). BAURIEDEL (*Dissert.*, 31); GUTBIER; LENK.

γ) Mit der 1. 4. 5.-Verbindung. — Gelbroter Nd. Aus verd. HBr rote zarte seidenglänzende verfilzte Nadeln und Spieße. BAURIEDEL; GUTBIER. U. Mk. monokline gipsähnliche Täfelchen von gerader Auslöschung. Dichroitisch: gelbrot und hellgelb. Bei einer zweiten Kristallisation hellrubinrote glänzende rhombische Täfelchen, ähnlich *α*). LENK bei GUTBIER. Das rotgelbe Pulver schm. nach Zusammensintern bei 241°. — Gef. 20.43, 20.71 u. 21.59% Pt (ber. 21.24). BAURIEDEL; GUTBIER.

d) *Mit Naphthylaminbromhydrat.* $2C_{10}H_7NH_2.HBr,PtBr_4$. *α) Mit α-Naphthylamin.* — Aus den h. Lsgg. der Bestandteile. — Rote stark zugespitzte zahnstocherartige Kristalle. OBERMAIER; GUTBIER (*a. a. O.*, 3234). Anscheinend rhombisch, doch deuten schräge Spaltrisse auf das monokline System. LENK bei OBERMAIER. Das gelbrote Pulver ist bei 270° noch fest. GUTBIER. — Gef. 18.91, 19.01, 19.11 u. 19.25% Pt (ber. 20.26). OBERMAIER; GUTBIER.

β) *Mit β-Naphthylamin.* — Aus den h. Lsgg. der Bestandteile. — Gelber schwerer Nd. Aus verd. h. HBr (in der die Verb. nur swl. ist) rötlichgelbe taflige prismatische verfilzte winzige Kristalle. Bei 275° noch fest. — Gef. 20.31% Pt (ber. 20.26). OBERMAIER; GUTBIER; LENK.

e) *Mit Alkylendiaminen.* e[1]) *Mit Aethylendiaminbromhydrat.* $C_2H_4(NH_2)_2.2HBr,PtBr_4$. — Aus den Bestandteilen auch bei größerer Verd. — Gelblichroter kristallinischer Nd., aus verd. HBr (nur swl. darin) leuchtend rote Kristalle. GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL. U. Mk. rhombische sechsseitige Prismen und Tafeln von grader Auslöschung. LENK. Das rotgelbe Pulver ist bei 270° noch nicht geschm. — Gef. 26.55 u. 26.59% Pt (ber. 26.47). GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL.

e[2]) *Mit Propylendiaminbromhydrat.* $C_3H_6(NH_2)_2.2HBr,PtBr_4$. — Aus den Bestandteilen. — Gelblich-roter kristallinischer Nd., aus verd. HBr (nur swl. darin) dunkelrote glasglänzende breite Platten. GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL (*Dissert.*, 25). U. Mk. rektanguläre gedrungene rhombische stark lichtbrechende und grade auslöschende Prismen. LENK. Das rotgelbe Pulver ist bei 270° noch nicht geschm. — Gef. 25.85 u. 25.87% Pt (ber. 26.01). GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL.

f) *Mit Pyridin und seinen Homologen.* f[1]) *Mit Pyridin.* α) *Mit der Base.* $PtBr_4,2C_5H_5N$. — S. $[Pt(C_5H_5N)_2Br_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit dem Bromhydrat.* $2C_5H_5N.HBr,PtBr_4$. — Aus den Bestandteilen. — Rötlicher Nd.; aus verd. HBr rotbraune stark glänzende große schlanke leistenförmige, dichroitische, eher rhombische als monokline Kristalle von gerader Auslöschung, deren rotbraunes Pulver bei 270° noch fest ist. — Gef. 23.34, 23.26 u. 23.27% Pt (ber. 23.38). BAURIEDEL (*Dissert.*, 32); GUTBIER; LENK.

f[2]) *Mit Pikolinbromhydrat.* $2C_6H_7N.HBr,PtBr_4$. α) *Mit α-Pikolin.* — Aus den Bestandteilen. — Roter kristallinischer Nd.; aus verd. HBr rotbraune glasglänzende prismatische rhombische barytähnliche Täfelchen von gerader Auslöschung, deren gelbstichig rotes Pulver nach vorherigem Zusammensintern bei 211° schm. — Gef. 21.88, 22.07 u. 21.77% Pt (ber. 22.62). BAURIEDEL; GUTBIER; LENK.

β) *Mit β-Pikolin.* — Aus den Bestandteilen. — Dunkelrote reguläre Kristalle. Farbe nach RADDLE 25. Purpur g. Aeußerst wl. in A. — Gef. 22.22% Pt (ber. 22.62). A. GUTBIER u. A. RAUSCH (*J. prakt. Chem.* [2] 88, (1913) 423).

f[3]) *Mit Lutidinbromhydrat.* $2C_7H_9N.HBr,PtBr_4$. — Dunkelrote verwachsene Kristalldrusen. Farbe nach RADDLE 25. Purpur h. Recht wl. in A. — Gef. 21.39% Pt (ber. 21.41). GUTBIER u. RAUSCH (*a. a. O.*, 424).

f[4]) *Mit Collidinbromhydrat.* $2C_8H_{11}N.HBr,PtBr_4$. — Erscheint, auch aus alkoh. Lsgg., zuerst stets in Oelform und geht nur langsam in tief rote (schief auslöschende?) Kristalldrusen über. Farbe nach RADDLE 25. Purpur d. — Gef. 20.72% Pt (ber. 21.24). GUTBIER u. RAUSCH.

g) *Mit Piperidinbromhydrat.* $2C_5H_{11}N.HBr,PtBr_4$. — Nach dem Reinigen leuchtend rote schief auslöschende lang gestreckte Prismen. Farbe nach RADDLE 29. Karmin k. — Gef. 23.24% Pt (ber. 23.05). GUTBIER u. RAUSCH.

h) *Mit Chinolinbromhydrat.* $2C_9H_7N.HBr,PtBr_4$. α) *Mit gewöhnlichem Chinolin.* — Der aus den Bestandteilen erhaltene gelbrote schleimige Nd. wird sehr häufig aus verd. HBr umkristallisiert. — Leuchtend rote glas-

glänzende monokline Prismen. Aus der Mutterlauge rubinrote lange glasklare, flach prismatisch entwickelte Nadeln von schiefer Auslöschung, deren rotstichig gelbes Pulver nach vorherigem Sintern unter Zers. bei 254° bis 255° schm. — Gef. 20.57, 20.00 u. 19.98% Pt (ber. 20.88). BAURIEDEL (*Dissert.*, 34); GUTBIER; LENK.

β) Mit der Iso-Verbindung. — Rote glänzende Kriställchen von schiefer Auslöschung, prismenartigem Charakter und faseriger Struktur. — Gef. 20.79% Pt (ber. 20.88). GUTBIER u. RAUSCH.

i) *Mit Alkylsulfinen.* i[1]) *Mit Methylsulfin.* $PtBr_4,2(CH_3)_2S$. — S. $Pt((CH_3)_2S)_2Br_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

i[2]) *Mit Aethylsulfin.* $PtBr_4,2(C_2H_5)_2S$. — Wie i[1]).

i[3]) *Mit Propylsulfin.* $PtBr_4,2(C_3H_7)_2S$. — Wie i[1]).

k) *Mit Aethylselenin.* k[1]) *Allein.* $PtBr_4,2(C_2H_5)_2Se$. — Wie i[1]).

k[2]) *Mit Aethylsulfin.* $PtBr_4,(C_2H_5)_2S,(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)Br_4]$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

X[e,2]. Von Platin und Brom mit Stickstoff. A. *Von Platinnitritbromiden.* A[1]. *Von Platininitritplatobromid. Mit Pyridin.* $Pt(NO_2)_4,PtBr_2,4C_5H_5N$. — S. $[Pt(C_5H_5N)_4]Br_2,Pt(NO_2)_4$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

A[2]. *Von Platininitritbromid. Mit Aethylselenin.* a) *Allein.* $Pt(NO_2)_2Br_2,2(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2(NO_2)_2Br_2]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

b) *Mit Aethylsulfin.* $Pt(NO_2)_2Br_2,(C_2H_5)_2S,(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)(NO_2)_2Br_2]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

B. *Von Platininitratbromiden.* B[1]. *Von $Pt(NO_3)_3Br,HNO_3$. Mit Pyridin.* $Pt(NO_3)_3Br,HNO_3,4C_5H_5N$. — S. $[Pt(C_5H_5N)_4(NO_3)Br](NO_3)_2,HNO_3$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

B[2]. *Von $Pt(NO_3)_2Br_2$.* a) *Mit Pyridin.* $Pt(NO_3)_2Br_2,4C_5H_5N,xH_2O$. — S. $[Pt(C_5H_5N)_4Br_2](NO_3)_2,xH_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

b) *Mit Aethylselenin.* $Pt(NO_3)_2Br_2,2(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2(NO_3)_2Br_2]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

B[3]. *Von $Pt(NO_3)_2Br_2,HNO_3$. Mit Pyridin.* $Pt(NO_3)_2Br_2,HNO_3,4C_5H_5N,3H_2O$. — S. $[Pt(C_5H_5N)_4Br_2](NO_3)_2,HNO_3,3H_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

X[e,3]. Von Platin und Brom mit Chlor. A. *Von Platochloridbromid. Mit Aethylselenin.* a) *Allein.* $PtClBr,2(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2ClBr]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

b) *Mit Aethylsulfin.* $PtClBr,(C_2H_5)_2S,(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)ClBr]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

B. *Von Platinichloridbromiden.* B[1]. *Von Platinidichloriddibromid.* a) *Mit Propylendiamin.* α) *Allein.* $PtCl_2Br_2,2C_3H_6(NH_2)_2$. — S. $[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)_2Br_2]Cl_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β) Mit Ammoniak. $PtCl_2Br_2,2NH_3,C_3H_6(NH_2)_2$. — S. $[Pt(NH_3)_2(C_3H_6(NH_2)_2)Br_2]Cl_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

b) *Mit Pyridin.* $PtCl_2Br_2,2C_5H_5N$. — S. $[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2Br_2]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

c) *Mit Alkylsulfinen.* c[1]) *Mit Methylsulfin.* $PtCl_2Br_2,2(CH_3)_2S$. — S. $[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2Br_2]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

c[2]) *Mit Aethylsulfin.* $PtCl_2Br_2,2(C_2H_5)_2S$. — Wie c[1]).

c[3]) *Mit Propylsulfin.* $PtCl_2Br_2,2(C_3H_7)_2S$. — Wie c[1]).

c[4]) *Mit Iso- und mit Secundär-Butylsulfin.* $PtCl_2Br_2,2(C_4H_9)_2S$. — Wie c[1]).

d) *Mit Aethylselenin.* d[1]) *Allein.* $PtCl_2Br_2,2(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_2Br_2]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

d[2]) *Mit Aethylsulfin.* $PtCl_2Br_2,(C_2H_5)_2S,(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)Cl_2Br_2]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

e) *Mit Aethylphosphin.* $PtCl_2Br_2,2P(C_2H_5)_3$. — S. $[Pt(P(C_2H_5)_3)_2Cl_2Br_2]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

B[2]. *Von Platinichloridtribromid. Mit Aethylselenin.* $PtClBr_3,2(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2ClBr_3]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

B[3]. *Von Platintetrachlorid und Platintetrabromid.* — Isomorphe Mischungen von $2(CH_3)_4NCl,PtCl_4$ und $2(CH_3)_4NBr,PtBr_4$ s. bei A. Ries (*Z. Kryst.* 49, (1911) 611).

X^f. Von Verbindungen des Platins mit Jod. *Uebersicht:* $X^{f,1}$. Von Platin und Jod allein, S. 421. — $X^{f,2}$. Von Platin und Jod mit Stickstoff, S. 424. — $X^{f,3}$. Von Platin und Jod mit Chlor, S. 424. — $X^{f,4}$. Von Platin und Jod mit Brom, S. 424.

$X^{f,1}$. Von Platin und Jod allein. A. *Von Platojodid.* a) *Mit Alkylaminen.* a[1]) *Mit Trimethylaminjodhydrat und Kohlenoxyd.* $(CH_3)_3N.HJ,PtJ_2,CO$. — S. $[Pt(CO)J_3]HN.(CH_3)_3$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

a[2]) *Mit Aethylamin und Ammoniak.* α) $PtJ_2,NH_3,C_2H_5NH_2$. — S. $[Pt(NH_3)(C_2H_5NH_2)J_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

β) $PtJ_2,2NH_3,2C_2H_5NH_2$. — S. $[Pt(NH_3)_2(C_2H_5NH_2)_2]J_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

a[3]) *Mit Propylamin.* $PtJ_2,2C_3H_7NH_2$. — S. $[Pt(C_3H_7NH_2)_2J_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

b) *Mit Anilin und Ammoniak.* $PtJ_2,NH_3,C_6H_5NH_2$. — S. $[Pt(NH_3)(C_6H_5NH_2)J_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

c) *Mit Propylendiammin.* $PtJ_2,2C_3H_6(NH_2)_2$. — S. $[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)_2]J_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

d) *Mit Pyridin.* PtJ_2,xC_5H_5N. α) *Mit 2 Mol.* C_5H_5N. — S. $[Pt(C_5H_5N)_2J_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

β) *Mit 4 Mol.* C_5H_5N. — S. $[Pt(C_5H_5N)_4]J_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

e) *Mit Alkylsulfinen.* e[1]) *Mit Methylsulfin.* $PtJ_2,2(CH_3)_2S$. — S. $[Pt((CH_3)_2S)_2J_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

e[2]) *Mit Aethylsulfin.* α) *Allein.* $PtJ_2,2(C_2H_5)_2S$. — Wie e[1]).

β) *Mit Ammoniak.* $PtJ_2,NH_3,(C_2H_5)_2S$. — S. $[Pt(NH_3)((C_2H_5)_2S)J_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

e[3]) *Mit Methylaethylsulfin.* $PtJ_2,2(CH_3)(C_2H_5)S$. — Wie e[1]).

e[4]) *Mit Propylsulfinen.* 1. *Mit Normal-Propylsulfin.* α) *Allein.* $PtJ_2,x(C_3H_7)_2S$. α[1]) *Mit 1 Mol.* $(C_3H_7)_2S$. — S. $[Pt((C_3H_7)_2S)_2J_2],PtJ_2$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

α^2) *Mit 2 Mol.* $(C_3H_7)_2S$. — Wie e[1]).

β) *Mit Aethylsulfin.* $PtJ_2,(C_2H_5)_2S,(C_3H_7)_2S$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2S)((C_3H_7)_2S)J_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

2. *Mit Iso-Propylsulfin.* α) *Allein.* $PtJ_2,2(C_3H_7)_2S$. — Wie e[1]).

β) *Mit Aethylsulfin.* $PtJ_2,(C_2H_5)_2S,(C_3H_7)_2S$. — Wie 1, β).

e[5]) *Mit Butylsulfinen.* α) *Allein.* α^1), α^2) *und* α^3). *Mit Normal-, Iso- und Sekundär-Butylsulfin.* $PtJ_2,2(C_4H_9)_2S$. — Wie e[1]).

β) *Mit Aethylsulfin.* $PtJ_2,(C_2H_5)_2S,(C_4H_9)_2S$. — Wie e[4], 1, β).

e[6]) *Mit Iso-Amylsulfin.* $PtJ_2,2(C_5H_{11})_2S$. — Wie e[1]).

f) *Mit Diaethylendisulfin.* f[1]) *Allein.* $PtJ_2,2S(C_2H_4)_2S$. — S. $[Pt(S(C_2H_4)_2S)_2]J_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

f[2]) *Mit Ammoniak.* $PtJ_2,NH_3,S(C_2H_4)_2S$. — S. $[Pt(NH_3)(S(C_2H_4)_2S)J]J$ bei den Triamminplatosalzen (Platiaken).

g) *Mit Aethylselenin.* g[1]) *Allein.* $PtJ_2,2(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2J_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

g[2]) *Mit Pyridin.* $PtJ_2,C_5H_5N,(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt(C_5H_5N)((C_2H_5)_2Se)J_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

g[3]) *Mit Aethylsulfin.* $PtJ_2,(C_2H_5)_2S,(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)J_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

B. *Von Platinijodid.* a) *Mit Alkylaminen.* a[1]) *Mit Methylaminen.* α) *Mit Monomethylaminjodhydrat.* $2CH_3NH_2.HJ,PtJ_4$. — Aus $CH_3NH_2.HJ$ und H_2PtCl_6. Man wäscht und trocknet im Exsikkator über H_2SO_4. — Schwarzer Nd. L. in W. (etwas weniger als $(NH_4)_2PtJ_6$) tief rot. Wl. in einem Gemisch von A. und Ae.; daraus kristallisierbar. R. L. DATTA (*J. Chem. Soc.* **103**, (1913) 427 [I]).

β) *Mit Dimethylaminjodhydrat.* $2(CH_3)_2NH.HJ,PtJ_4$. — Schwarzes, in W. rot l. Pulver. Weniger l. als α). DATTA (I, 428).

γ) *Mit Trimethylaminjodhydrat.* $2(CH_3)_3N.HJ,PtJ_4$. — Schwarzer Nd. aus mäßig verd. $(CH_3)_3N.HJ$-Lsg. DATTA (I, 429).

α)		DATTA.	β)		DATTA.	γ)		DATTA.
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
Pt	19.09	18.92	Pt	18.59	18.69	Pt	18.10	18.25
J	74.63	74.96	J	72.64	72.27	J	70.75	70.32

δ) *Mit Tetramethylammoniumjodid.* $2(CH_3)_4NJ,PtJ_4$. — Schwarzer Nd. aus mäßig verd. Lsg. Wl. in W. weinrot. — Gef. 17.62% Pt (ber. 17.64). DATTA (I, 429).

a[2]) *Mit Aethylaminen.* α) *Mit Monoaethylaminjodhydrat.* $2C_2H_5NH_2.HJ,PtJ_4$. — Schwarzer kristallinischer Nd. (der im Exsikkator über H_2SO_4 getrocknet wurde). Wl. in W. rot. — Gef. 18.76% Pt (ber. 18.59). DATTA (I, 428).

β) *Mit Diaethylaminjodhydrat.* $2(C_2H_5)_2NH.HJ,PtJ_4$. — Schwarzer Nd. — Gef. 17.74% Pt (ber. 17.64). DATTA.

γ) *Mit Triaethylaminjodhydrat.* $2(C_2H_5)_3N.HJ,PtJ_4$. — Schwarzes, in W. wl. Pulver. — Gef. 17.01% Pt (ber. 16.88). DATTA (I, 429).

δ) *Mit Tetraaethylammoniumjodid.* $2(C_2H_5)_4NJ,PtJ_4$. — Rot. Swl. in W. — Gef. 16.23% Pt (ber. 16.02). DATTA.

a³) *Mit Propylaminen.* α) *Mit Dipropylaminjodhydrat.* $2(C_3H_7)_2NH.HJ,PtJ_4$. — Man gibt H_2PtCl_6 zu einer Lsg. von $(C_3H_7)_2NH.HJ$. — Schwarzer Nd. Mäßig l. in W. rot. — Gef. 16.82% Pt (ber. 16.79). R. L. DATTA (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 1187 [II]).

β) *Mit Tetrapropylammoniumjodid.* $2(C_3H_7)_4NJ,PtJ_4$. — Der zuerst weißliche Nd. wird allmählich braun und schließlich violett. Das Filtrat davon ist schwach rot. Nach dem Trocknen im Exsikkator fein schokoladenfarbig. Swl. in W. — Gef. 14.85% Pt (ber. 14.67). DATTA (II).

a⁴) *Mit Methylaethylpropylphenylammoniumjodid.* $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(C_6H_5)NJ,PtJ_4$. — Schwarzbrauner Nd. Swl. in W. — Gef. 19.55% Pt (ber. 19.34). R. L. DATTA u. T. GHOSH (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 1019).

b) *Mit Allylaminjodhydrat.* $2C_3H_5NH_2.HJ,PtJ_4$. — Man gibt zu einer konz. Lsg. des Jodhydrats der Base eine 10%ige Lsg. von H_2PtCl_6, filtriert, wäscht mit wenig W. und trocknet im Exsikkator. — Dünne dunkelrote Kristalle. — Gef. 18.10% Pt (ber. 18.17). R. L. DATTA (*J. Chem. Soc.* **103**, (1913) 428 [I]).

c) *Mit Anilinjodhydrat.* $2C_6H_5NH_2.HJ,PtJ_4$. — Dunkles Pulver. Mäßig l. in W. dunkelrot. — Gef. 17.13% Pt (ber. 17.06). DATTA (I, 428).

d) *Mit Pyridin und seinen Homologen.* d¹) *Mit Pyridin.* 1. *Allein.* α) *Mit der Base.* $PtJ_4,2C_5H_5N$. — S. $[Pt(C_5H_5N)_2J_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit dem Jodhydrat.* $2C_5H_5N.HJ,PtJ_4$. — Bei Zugabe von H_2PtCl_6 zu verd. Pyridinjodhydrat-Lsg. in äußerst fein verteiltem Zustande. Ist schwierig zu waschen. Wird im Exsikkator getrocknet. — Dunkelrot. — Gef. 17.63% Pt (ber. 17.47). DATTA (I, 429).

2. *Mit Ammoniak.* $PtJ_4,2NH_3,2C_5H_5N$. — S. $[Pt(NH_3)_2(C_5H_5N)_2J_2]J_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

d²) *Mit α-Pikolinjodhydrat.* $2C_6H_7N.HJ,PtJ_4$. — Durch Zugabe von H_2PtCl_6 zum Jodhydrat der Base. — Schwarzer Nd. Mäßig l. in W. rotbraun. — Gef. 16.82% Pt (ber. 17.03). DATTA (II, 1187).

e) *Mit Piperidinjodhydrat.* $4C_5H_{11}N.HJ,PtJ_4$. — Man gibt eine Lsg. von H_2PtCl_6 zu einer konz. Lsg. von Piperidinjodhydrat, wäscht mit wenig W. und trocknet im Exsikkator. — Schwarz, glänzend, kristallinisch. L. in W. rot. — Gef. 12.91% Pt (ber. 13.12). DATTA u. GHOSH (*a. a. O.*, 1018).

f) *Mit Chinolinjodhydrat.* $2C_9H_7N.HJ,PtJ_4$. α) *Mit gewöhnlichem Chinolin.* — Durch Zugabe von H_2PtCl_6 zu $C_9H_7N.HJ$. — Schwarzer Nd., vom Aussehen wie Lampenschwarz. Wl. in W. — Gef. 16.68% Pt (ber. 16.56). DATTA (II, 1187).

β) *Mit Iso-Chinolin.* — Man gibt zur Lsg. des frisch dargestellten Jodhydrats der Base in W. 10%ige H_2PtCl_6-Lsg., filtriert, wäscht wiederholt mit W. und trocknet im Exsikkator. — Dunkelschokoladenfarbiges Pulver. Swl. in W. mit schwach gelber Farbe. — Gef. 16.21% Pt (ber. 16.02 [wohl 16.62 gemeint]). DATTA u. GHOSH.

g) *Mit Alkylsulfinen.* g¹) *Mit Methylverbindungen.* α) *Mit dem Sulfin.* $PtJ_4,2(CH_3)_2S$. — S. $[Pt((CH_3)_2S)_2J_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit dem Sulfoniumjodid.* $2(CH_3)_3SJ,PtJ_4$. — Man gibt zu einer mäßig starken Lsg. des Sulfoniumjodids H_2PtCl_6-Lsg., schüttelt, filtriert

sofort von dem Nd. ab (aus dem dunkelroten Filtrat erhält man weitere Ausbeute an der Verb.), wäscht mit wenig W. und trocknet im Exsikkator. — Schwarzes Pulver. — Gef. 17.63% Pt (ber. 17.55). DATTA (II).

g[2]) *Mit Aethylverbindungen.* α) *Mit dem Sulfin.* $PtJ_4,2(C_2H_5)_2S$. — Wie g[1], α).

β) *Mit dem Sulfoniumjodid.* $2(C_2H_5)_3SJ,PtJ_4$. — Ähnlich wie bei g[1], β) als fein schokoladenfarbiges Pulver, das man im Exsikkator trocknet. — Gef. 16.51% Pt (ber. 16.32). DATTA (II, 1188).

g[3]) *Mit Iso-Propylsulfin.* $PtJ_4,2(C_3H_7)_2S$. — Wie g[1], α).

g[4]) *Mit Iso-Butylsulfin.* $PtJ_4,2(C_4H_9)_2S$. — Wie g[1], α).

h) *Mit Aethylselenin.* h[1]) *Allein.* $PtJ_4,2(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2J_4]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

h[2]) *Mit Aethylsulfin.* $PtJ_4,(C_2H_5)_2S,(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)J_4$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

X[f,2]. Von Platin und Jod mit Stickstoff. *Von Platininitritjodid. Mit Aethylselenin.* α) *Allein.* $Pt(NO_2)_2J_2,2(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2(NO_2)_2J_2]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit Aethylsulfin.* $Pt(NO_2)_2J_2,(C_2H_5)_2S,(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)(NO_2)_2J_2]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

X[f,3]. Von Platin und Jod mit Chlor. A. *Von Platochloridjodid.* a) *Mit Propylsulfin.* $PtClJ,2(C_3H_7)_2S$. — S. $[Pt((C_3H_7)_2S)ClJ]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

b) *Mit Diaethylendisulfin und Ammoniak.* $2PtClJ,NH_3,S(C_2H_4)_2S$. — S. $[Pt(NH_3)(S(C_2H_4)_2S)J]JPtCl_2$ bei den Triamminplatosalzen (Platiaken).

c) *Mit Aethylselenin.* $PtClJ,2(C_2H_5)_2Se$. — Wie a).

B. *Von Platinichloridjodiden.* B[1]. *Von Platinidichloriddijodid.* a) *Mit Alkylsulfinen.* a[1]) *Mit Methylsulfin.* $PtCl_2J_2,2(CH_3)_2S$. — S. $[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2J_2]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

a[2]) *Mit Butylsulfin.* α) *Allein.* α[1]) *und* α[2]) *Mit Iso- und Secundär-Butylsulfin.* $PtCl_2J_2,2(C_4H_9)_2S$. — Wie a[1]).

β) *Mit Jod.* $PtCl_2J_2,J_2,2(C_4H_9)_2S$. — S. $[Pt((C_4H_9)_2S)_2Cl_2J_2],J_2$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

b) *Mit Methylselenin.* $PtCl_2J_2,2(C_2H_5)_2Se$. — Wie a[1]).

c) *Mit Aethylphosphin.* $PtCl_2J_2,2P(C_2H_5)_3$. — S. $[Pt(P(C_2H_5)_3)_2Cl_2J_2]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

B[2]. *Von Platinichloridtrijodid. Mit Aethylselenin.* $PtClJ_3,2(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2ClJ_3]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

X[f,4]. Von Platin und Jod mit Brom. A. *Von Platobromidjodid. Mit Aethylselenin.* $PtBrJ,2(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2BrJ]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

B. *Von Platinibromidjodiden.* B[1]. *Von Platinitribromidjodid. Mit Aethylselenin.* $PtBr_3J,2(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Br_3J]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

B². *Von Platinidibromiddijodid.* a) *Mit Methylsulfin.* $PtBr_2J_2,2(CH_3)_2S$. — S. $[Pt((CH_3)_2S)_2Br_2J_2]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

b) *Mit Aethylselenin.* α) *Allein.* $PtBr_2J_2,2(C_2H_5)_2Se$. — Wie a).

β) *Mit Aethylsulfin.* $PtBr_2J_2,(C_2H_5)_2S,(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)Br_2J_2]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

B³. *Von Platinibromidtrijodid. Mit Aethylselenin.* $PtBrJ_3,2(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2BrJ_3]$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

X g. Von Platophosphat. *Mit Alkylsulfinen.* a) *Mit Methylsulfin.* [Formel fehlt.] — S. bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

b) *Mit Aethylsulfin.* $Pt_3(PO_4)_2,6(C_2H_5)_2S,4H_2O$. — S. $[Pt_3((C_2H_5)_2S)_6(PO_4)_2],4H_2O$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

X h. Von Platoborat. *Mit Methylsulfin.* [Formel fehlt.] — S. bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

X i. Von Verbindungen des Platins mit Kohlenstoff. A. *Von Platokarbonaten.* A¹. *Ohne Angabe der Formel. Mit Methylsulfin.* — S. bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

A². *Von saurem Platokarbonat. Mit Pyridin.* $Pt_2H_2(CO_3)_3,8C_5H_5N,16H_2O$. — S. $[Pt(C_5H_5N)_4]CO_3,[Pt(C_5H_5N)_4](HCO_3)_2,16H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

B. *Von Platooxalat.* a) *Mit Aethylamin.* $PtC_2O_4,4C_2H_5NH_2$. — S. $[Pt(C_2H_5NH_2)_4]C_2O_4$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) *Mit Anilin und Ammoniak.* $PtC_2O_4,2NH_3,2C_6H_5NH_2,H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)_2]C_2O_4,H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

c) *Mit Alkylsulfinen.* c¹) *Mit Aethylsulfin.* $PtC_2O_4,2(C_2H_5)_2S$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2S)_2(C_2O_4)]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

c²) *Mit Propylsulfin.* $PtC_2O_4,2(C_3H_7)_2S$. — Wie c¹).

C. *Von Platocyanid.* a) *Mit Alkylaminen.* a¹) *Mit Tetramethylammoniumcyanid.* $2(CH_3)_4N(CN),Pt(CN)_2$. — Man neutralisiert in üblicher Weise (vgl. QUADRAT (*Ann.* **63**, (1847) 164)) Tetramethyliumhydroxyd nach Zusatz von Lackmus mit $H_2Pt(CN)_4$ (aus dem Cu-Salz mit H_2S dargestellt), filtriert und läßt auskristallisieren. — Farblose Kristalle. J. MILBAUER (*Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 135). Tafelförmig. Monoklin hemimorph. a : b : c = 0.9068 : 1 : 0.6729; β = 59° 34.5′. Das am breitesten entwickelte Flächenpaar ist das Klinopinakoid. b {010}, m {110}, m′ {1$\bar{1}$0}, p′ {1$\bar{1}$1}, s {$\bar{1}$11}, v {$\bar{1}$01}. Spaltbarkeit nach dem Klinopinakoid unvollkommen. F. SLAVÍK bei MILBAUER. Zeigt keinen Dichroismus und keine Triboluminescenz; hat im Lichte der Hg-Lampe keine Phosphoreszenz. Dreht nicht die Polarisationsebene. Zerfällt beim Glühen unter Hinterlassung von Platinschwamm und Entw. Trimethylamin enthaltender Dämpfe. Sll. in W. $AgNO_3$ fällt aus der Lsg. quantitativ $Ag_2Pt(CN)_4$. MILBAUER.

		MILBAUER.	
$(CH_3)_4N$	32.9	33.3	
Pt	43.8	43.7	44.1
CN	23.3	23.4	
$2(CH_3)_4N(CN),Pt(CN)_2$	100.0	100.4	

a²) *Mit Aethylaminen.* α) *Mit Monoäthylamincyanhydrat.* $2C_2H_5NH_2.HCN,Pt(CN)_2$. — Aus Aethylaminsulfat und $BaPt(CN)_4$. — Farblose große Kristalle. R. SCHOLZ (*Ber. Wien. Akad.* [II] **82**, (1880) 1234; *Ber.* **14**, (1881)

Ref., 514). Tetragonal. a : a : c = 1 : 1 : 0.7738. m{110}, d{101}. Alle Flächen eben und glatt. Ausgezeichnete Spaltbarkeit nach m{110}. (110) : (101) = 64°22', (101) : (011) = 51°14', (101) : (10$\bar{1}$) = 104°32'. Optisch einachsig, positiv. A. BŘEZINA bei SCHOLZ. Schm. anfangs zu einer wasserhellen Fl., die bei weiterem Erhitzen infolge beginnender Zers. gelb wird. Sll. in W. und A. — Gef. 49.82 % Pt (ber. 50.18). SCHOLZ.

β) *Mit Diäthylamincyanhydrat.* $2(C_2H_5)_2NH.HCN,Pt(CN)_2$. — Farblose Kristalle. SCHOLZ (*a. a. O.*, 1235). Triklin. a : b : c = 1.75 : 1 : 1.39. α = 83°11', β = 93°18', γ = 94°6'. a{100}, c{001}, m{110}, n{1$\bar{1}$0}, e{$\bar{1}$01}, q{$\bar{1}$12}. [Abbildung im Original.] Undeutliche Spaltbarkeit nach {101}. (100) : (001) = 87°12', (001) : ($\bar{1}$01) = 39°20', ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$00) = 53°30', (100) : (110) = 57°37', (100) : (1$\bar{1}$0) = 63°17', (110) : ($\bar{1}$10) = 59°4', (001) : (110) = 94°13', (001) : (1$\bar{1}$0) = 82°11', (001) : ($\bar{1}$12) = 40°19', ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10) = 66°24', ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10) = 79°17'. Auf c eine optische Achse unter 27° (in Glas gemessen), die rückwärts nach rechts austritt; die zweite nach links austretende ist nicht mehr durch c zu beobachten. Charakter positiv; $\varrho < v$. BŘEZINA bei SCHOLZ. Verliert bei 120° noch nicht an Gew., beginnt bei 165° sich zu zers. — Gef. 43.77 u. 43.75 % Pt (ber. 43.92). SCHOLZ.

γ) *Mit Triäthylamincyanhydrat.* $2(C_2H_5)_3N.HCN,Pt(CN)_2$. — Farblose stark glänzende Kristalle. SCHOLZ (*a. a. O.*, 1236). Monoklin. a : b : c = 1.8014 : 1 : 0.8959. β = 93°38.5'. a{100}, c{001}, m{110}, e{021}, p{$\bar{1}$11}. Spaltbarkeit ausgezeichnet nach c{001} und a{100}, unvollkommen nach p{$\bar{1}$11}. (100) : (110) = 60°55', (110) : (1$\bar{1}$0) = 58°10', (100) : (001) = 86°22', (001) : (110) = 88°14', (001) : ($\bar{1}$11) = 46°35', ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 78°51', ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$11) = 72°4'. Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Symmetrieebene; Bisectrix in dieser, zwischen c{001} und $\bar{a}${$\bar{1}$00} austretend; (100) ca = 133°25'; $\varrho < v$; Achsenwinkel in Glas für Na-Licht = 60°. BŘEZINA. Schmp. 80°. Wird nach dem Erhitzen auf 120° beim Erkalten undurchsichtig. — Gef. 36.19 % Pt, 7.08 H_2O (ber. 36.46, 6.65). SCHOLZ.

b) *Mit Anilin und seinen Homologen.* b¹) *Mit Anilincyanhydrat.* $2C_6H_5NH_2.HCN,Pt(CN)_2$. — Perlmutterglänzende Blättchen. SCHOLZ (*a. a. O.*, 1237). Triklin. a : b : c = 1.33 : 1 : 1.25 (in roher Annäherung). α = 95°49', β = 108°24', γ = 90°38'. a{100}, b{010}, c{001}, p{111}, q{$\bar{1}\bar{1}$1}. Ausgezeichnete Spaltbarkeit nach c{001} und q{$\bar{1}\bar{1}$1}. (010) : (001) = 83°39', (001) : (100) = 71°26', ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 65°3', (0$\bar{1}$0) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 45°17', (001) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 68°54', (001) : (111) = 44°23', (111) : (11$\bar{1}$) = 66°45'. Hellbraungelb; wird an der Luft schnell gelb und undurchsichtig. Auf c nach rückwärts und etwas nach rechts geneigt eine optische Achse (rot außen, violett innen) unter (30°)Na, auf q dieselbe Achse, die in der Richtung gegen c unter ((45° bis 50°))Na austritt. BŘEZINA. Wird beim Erhitzen unter Abspaltung von Anilin gelb, dann braun und hinterläßt endlich Pt. Ll. in W. — Gef. 39.99 % Pt (ber. 40.33). SCHOLZ.

b²) *Mit p-Toluidincyanhydrat.* $2C_7H_9N.HCN,Pt(CN)_2$. — Schwach rosenrote keilförmig gruppierte Kristalle. SCHOLZ (*a. a. O.*, 1238). Monoklin. a : b : c = 0.6382 : 1 : 0.4465. β = 91° 22.4'. b{010}, p{111}, q{$\bar{1}$11}. Rechtwinklig gestrickte Formen, nach den Achsen X und Y aneinandergereiht. Ausgezeichnete Spaltbarkeit nach b{010}. (010) : (111) = 70° 7', (111) : (1$\bar{1}$1) = 39° 47', (010) : ($\bar{1}$11) = 69° 42', ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 40° 37', (111) : ($\bar{1}$11) = 65° 9', (111) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 79° 11'. Purpurviolett. Positive Mittellinie zur Spaltungsebene senkrecht. Achsenebene im spitzen Winkel ZOx; Achsenwinkel in Glas 98°. Schema (100) ca = 128° 38'; ((AB))Na = 98°. BŘEZINA. Die anfangs schwach rosenrote Lsg. wird beim Eindampfen intensiv kirschrot. — Gef. 38.08 % Pt (ber. 38.15). SCHOLZ.

c) *Mit α-Naphthylamincyanhydrat.* $2C_{10}H_9N.HCN,Pt(CN)_2$. — Rauchgraue kleine glasglänzende Kristalle. SCHOLZ. Rhombisch. a : b : c = 0.5112 : 1 : 1.2033. c{001}, d{101}, e{011}, n{130}. Vollkommene Spaltbarkeit nach c{001}. (101) : (10$\bar{1}$) = 46° 4', (011) : (01$\bar{1}$) = 79° 31', (101) : (011) = 75° 32', (101) : (130) = 59° 30'. Neutralgrau. BŘEZINA. Wl. in W. — Gef. 33.22 u. 33.12 % Pt (ber. 33.49). SCHOLZ.

d) *Mit γ-Pikolincyanhydrat.* $2C_6H_7N.HCN,Pt(CN)_2,xH_2O$. *α) Mit 4 Mol. H_2O.* — Gelbe Kristalle. L. in 83 T. W. von 10°. — Gef. 35.20% Pt, 12.50 H_2O (ber. 35.11, 12.83). W. Ramsay (*Phil. Mag.* [5] 2, (1876) 276).

β) Mit 5 Mol. H_2O. — Aus *α*) in h. W. — Gef. 34.3% Pt (ber. 34.02). Ramsay.

D. *Von Platinrhodaniden.* D[1]. *Von Platorhodanid.* a) *Mit Aethylendiamin.* $Pt(SCN)_2,2C_2H_4(NH_2)_2$. — S. $[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)_2](SCN)_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) *Mit Pyridin.* $Pt(SCN)_2,2C_5H_5N$. — S. $[Pt(C_5H_5N)_2(SCN)_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

c) *Mit Propylsulfin.* $Pt(SCN)_2,2(C_3H_7)_2S$. *α) Mit Normal-, β) mit Iso-Propyl.* — S. $[Pt((C_3H_7)_2S)_2(SCN)_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

d) *Mit Thioharnstoff.* $Pt(SCN)_2,4CS(NH_2)_2$. — S. $[Pt(CS(NH_2)_2)_4](SCN)_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

e) *Mit Aethylselenin.* $Pt(SCN)_2,2(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2(SCN)_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

D[2]. *Von Platinirhodanid.* a) *Mit Alkylaminen.* a[1]) *Mit Methylaminen.* *α) Mit Monomethylaminrhodanhydrat.* $2CH_3NH_2.HSCN,Pt(SCN)_4$. — $CH_3NH_2.HCl$ wird auch in konz. Lsg. nicht durch $K_2Pt(SCN)_6$ gefällt. Erst nach einigen Tagen scheiden sich lange rhombische Prismen ab. I. Guareschi (*Giorn. R. Accad. di Med.* 1891; *C.-B.* 1891 II, 620).

β) Mit Dimethylaminrhodanhydrat. $2(CH_3)_2NH.HSCN,Pt(SCN)_4$. — Auch aus nicht stark konz. Lsgg. von $K_2Pt(SCN)_6$ und $(CH_3)_2NH.HCl$. — Lebhaft rote Prismen oder Nadeln. Schm. bei 160° bis 170° unter Schwärzung. L. in k. W., mehr l. in h. W.; ll. in A.; unl. in Aether. Guareschi.

γ) Mit Trimethylaminrhodanhydrat. $2(CH_3)_3N.HSCN,Pt(SCN)_4$. — Rote Prismen. Schm. bei 175° unter Zers. Wl. in k. W.; ll. in A.; unl. in Ae. Guareschi.

a[2]) *Mit Aethylaminen.* *α) Mit Monoaethylaminrhodanhydrat.* $2C_2H_5NH_2.HSCN,Pt(SCN)_4$. — Verhält sich ähnlich wie a[1], *α*). Guareschi.

β) Mit Diaethylaminrhodanhydrat. $2(C_2H_5)_2NH.HSCN,Pt(SCN)_4$. *β[1]) Wasserfrei.* — S. unter *β[2]*).

β[2]) Mit 2 Mol. H_2O. — Die Lsg. von 1 T. $(C_2H_5)_2NH.HSCN$ in 6 T. W. gibt mit $K_2Pt(SCN)_6$ einen anfangs fl. Nd., der aber sofort zu kurzen Prismen oder zitronengelben rektangulären Blättchen krist. Schm. nach dem Trocknen an der Luft bei 58° bis 58.5°, im wasserfreien Zustande bei 79° bis 80°. Wl. in k. W.; l. in h. W.; ll. in A.; unl. in Aether. Guareschi.

γ) Mit Triaethylaminrhodanhydrat. $2(C_2H_5)_3N.HSCN,Pt(SCN)_4$. — Beim Vermischen der mit HCl angesäuerten $(C_2H_5)_3N.HCl$-Lsg. mit $K_2Pt(SCN)_6$ entsteht eine dichte rote Fl., die beim Umrühren allmählich fest wird Auch beim Umkristallisieren aus W. wiederholt sich dieselbe Erscheinung. — Goldgelbe Blättchen. Schmp. 165° bis 167°. Bei 180° zers. Wl. in k. W.; l. in h. W. und in A.; unl. in Aether. Guareschi.

a[3]) *Mit Propyl-, Butyl- und Amylaminrhodanhydraten.* — Propyl-, Butyl- und Amylamin verhalten sich gegen $K_2Pt(SCN)_6$ wie Methyl- und Aethylamin. Guareschi.

b) *Mit Anilinrhodanhydrat.* $2C_6H_5H_2.NHSCN,Pt(SCN)_4$. — Dunkelrote Prismen. Schmp. 100° bis 105°. L. in W. und A.; unl. in Ae. GUARESCHI (*a. a. O.*, 621 [I]); *Privatmitt.* bei BEILSTEIN (*Handb. organ. Chem.*, 3. *Aufl.*, *Hamburg u. Leipzig* 1896, II, 311 [II]).

c) *Mit Naphthylaminrhodanhydrat.* $2C_{10}H_7NH_2.HSCN,Pt(SCN)_4$. α) *Mit der α-Verbindung.* — Aus der wss. Lsg. des Chlorhydrats der Base und von $K_2Pt(SCN)_6$. — Dunkelgelber Nd. Ziemlich schwierig krist. zu erhalten. An feuchter Luft leicht veränderlich. Schm. bei 140° zu einer braunen Flüssigkeit. GUARESCHI (I; II, 592).

β) *Mit der β-Verbindung.* — Hellgelber Nd. Schmp. 120°. Sonst wie α). GUARESCHI.

d) *Mit Aethylendiamin.* α) *Mit der Base.* $Pt(SCN)_4,2C_2H_4(NH_2)_2$. — S. $[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)_2(SCN)_2](SCN)_2$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit dem Rhodanhydrat.* $C_2H_4(NH_2)_2.2HSCN,Pt(SCN)_4$. — Aus $C_2H_4(NH_2)_2.2HCl$ und $K_2Pt(SCN)_6$. — Gelber Nd. Schwärzt sich bei 140° bis 150°. Wl. in Wasser. GUARESCHI (I, 621).

e) *Mit Pyridinrhodanhydrat.* $2C_5H_5N.HSCN,Pt(SCN)_4$. — Wie c). — Rote, an der Luft beständige Prismen. Bei 100° bis 105° veränderlich; schm. bei 170° bis 172° zu einer schwarzen Fl. L. in h. W., wl. in k. W. Längeres Kochen mit W. zers. zu einem an Pt reicheren Prod. [wohl $[Pt(C_5H_5N)_2(SCN)_4]$, L.]. GUARESCHI (I, 621); auch bei BEILSTEIN (*a. a. O.*, 1899, IV, 107 [III]).

f) *Mit Piperidinrhodanhydrat.* $2C_5H_{11}N.HSCN,Pt(SCN)_4$. — Die sich anfangs abscheidende Fl. erstarrt zu zitronengelben Prismen. Schm. unter Zers. bei 155° bis 160°. Wl. in k. W.; ll. in h. W. und Alkohol. GUARESCHI (I; III, 4).

g) *Mit Chinolinrhodanhydrat.* $2C_9H_7N.HSCN,Pt(SCN)_4$. — Mit α- und β-Chinolin erhält man schwefelgelbe pulverförmige Ndd. Die α-Verb. ist dunkler. GUARESCHI (I; III, 249).

PLATIAKE.

Allgemeines.

Theorie. — Wie für die Chromiake und Kobaltiake ist auch für die Behandlung der Platiake in diesem Handbuch die Theorie von WERNER zu Grunde gelegt. Eine kurze Darlegung dieser Theorie ist bei den Kobaltiaken [*ds. Handb.* V, **1**, 300] gebracht. Von einer allgemeinen Wiedergabe der sonstigen bisher über die Konstitution der Platiake geltend gemachten Anschauungen, die sich in vollständiger Weise nur gemeinsam für sämtliche derartigen Stoffe, also besonders auch für die bereits in Bd. III, 1 und V, 1 dieses Handbuchs behandelten Verbb. des Cr und Co durchführen ließe [s. WERNER (*Z. anorg. Chem.* **8**, (1895) 156)] muß an dieser Stelle abgesehen werden. Hingewiesen sei hier nur auf den Vortrag von WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 1). Einzelheiten werden bei den betreffenden Verbb. gebracht. Die wichtigsten einschlägigen Arbeiten sind, nach den Verfassern alphabetisch geordnet:

I. BELLUCCI (*Gazz. chim. ital.* **42**, (1912) II, 532; *C.-B.* **1913** I, 583); C. W. BLOMSTRAND (*Chemie der Jetztzeit, Heidelberg* **1869**, 280, 312, 406 ff.; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **26**, (1870) 201; **27**, (1870) 789; *Ber.* **4**, 40, 639; *J. prakt. Chem.* [2] **3**, 186; *C.-B.* **1871**, 277, 800, 871; *J. B.* **1871**, 346; *J. prakt. Chem.* [2] **27**, 188; *J. B.* **1883**, 31; *J. prakt. Chem.* [2] **38**, (1888) 345); S. H. Cl. BRIGGS (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 94; *J. Chem. Soc.* **93**, 1564; *C.-B.* **1908** II, 1337); C. CLAUS (*Beiträge z. Chemie der Platinmetalle, Dorpat* **1854**, 81; *Mélanges phys. chim. Acad. Pétersb.* **2**, (1854) 130; *J. prakt. Chem.* **63**, (1854) 99; *Bull. Acad. Pétersb.* **13**, (1855) 97; *Ann.* **98**, 317; *J. B.* **1856**, 314); P. T. CLEVE (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **27**, (1870) 777, 883; *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) No. 9, 71); A. COSSA (*Atti di Torino* **32**, (1897); *Gazz. chim. ital.* **27**, (1897) II, 11; *Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 371); J. A. N. FRIEND (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 122; *J. Chem. Soc.* **93**, 1006; *C.-B.* **1908** II, 388); J. G. GENTELE (*J. prakt. Chem.* **93**, 298; *J. B.* **1864**, 296); GERHARDT (*Ann.* **76**, (1850) 307); CHR. GRIMM (*Ann.* **99**, (1856) 67); GROS (*Ann.* **27**, (1838) 254); A. W. HOFMANN (*Ann.* **79**, (1851) 37); HORSTMANN (*Theoret. Chem., Braunschweig* **1885**, 340); S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **29**, (1884) 409; **33**, (1886) 489; **41**, (1890) 429; *Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 147; **7**, (1894) 289; **24**, (1900) 153; **25**, (1900) 350); P. KLASON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1895**, 283; *Ber.* **28**, (1895) 1477 [kurze geschichtliche Wiedergabe der verschiedenen Theorien], 1483, 1488; *J. prakt. Chem.* [2] **67**, (1903) 1, 15, 30, 42; *Ber.* **37**, (1904) 1349; *Ark. Kemi Min.* **1**, (1904) 185); H. KOLBE (*J. prakt. Chem.* [2] **2**, 217; *C.-B.* **1870**, 661); s. a. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* **24**, (1900) 158); B. KURILOFF (*Ann. Chim. Phys.* [8] **7**, (1906) 568); N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] **52**, (1895) 177, 490, 519); A. LAURENT u. C. GERHARDT (*Ann.* **73**, (1850) 223; *J. prakt. Chem.* **46**, (1849) 511; *J. B.* **1849**, 289; **1850**, 360); LIEBIG (*Ann.* **27**, (1838) 254); L. MEYER (*Die mod. Theorien d. Chem., 4. Aufl.*, 373); GRAHAM-OTTO-MICHAELIS (*Lehrb. anorg. Chem., 4. Aufl.*, IV, 1177); ODLING (*Chem. N.* **21**, (1870), 291; *Ber.* **3**, (1870) 682; *Proc. Roy. Inst.* **6**, (1872) 176; *Phil. Mag.* [4] **38**, 455; *C.-B.* **1870**, 22); J. OSTROMISSLENSKY u. A. BERGMANN (*J. russ. phys. Ges.* **42**, (1910) 611; *Ber.* **43**, (1910) 2768); P. PFEIFFER (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 191); S. E. PHILLIPS (*Chem. N.* **24**, 49; *J. B.* **1870**, 391; *C.-B.* **1870**, 391; *Chem. N.* **37**, 209, 231; *J. B.* **1878**, 309); REITZENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 152); H. SCHIFF (*Ann.* **123**, (1862) 1); TSCHUGAEFF (*J. prakt. Chem.* [2] **75**, (1907) 153); C. WELTZIEN (*Ann.* **97**, 19; **100**, 108; *C.-B.* **1856**, 114; *J. B.* **1856**, 313, 414); A. WERNER (*Neuere Ansch. auf d. Gebiete der anorg. Chem., 2. Aufl., Braunschweig* **1909**; *Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 267, 299, 303, 304, 315, 319; **8**, (1895) 153; **9**, (1895) 189, 382; **15**, (1897) 125; *Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 35; **14**, (1894) 506) [mit MIOLATI, s. a. *Gazz. chim. ital.* **23**,

(1893) II. 140]; *Ber.* 40, (1907) 1)]; A. Wurtz (*La théorie atomique*, 185) nach Kurnakoff (*J. prakt. Chem.* [2] 52, (1895) 512).

Anordnung. — Die zahlreichen Verbb. dieses Abschnitts sind zunächst in die drei Gruppen I. Einkernige Platinaminsalze, II. Mehrkernige Platinamminsalze und III. Platiake unbekannter Natur geteilt. Die einkernigen Platinamminsalze zerfallen in I^a. Platoamminsalze und I^b. Platiniamminsalze. Innerhalb dieser Gruppen sind die Reihen nach absteigendem Ammin-Gehalt geordnet, also [A = NH_3 oder Amin, X = negatives, R = positives einwertiges Radikal]: $[PtA_5]X_2$, $[PtA_4]X_2$, $[PtA_3X]X$, $[PtA_2X_2]$, $[PtAX_2]_2$ und $[PtAX_3]R$ bei den Platoamminsalzen, $[PtA_6]X_4$, [Verbb. des Typus $[PtA_5X]X_3$ sind nicht bekannt], $[PtA_4X_2]X_2$, $[PtA_3X_3]X$, $[PtA_2X_4]$, $[PtAX_4]_2$ und $[PtAX_5]R$ bei den Platiniamminsalzen. Von den verschiedenen Reihen dieser Typen werden zunächst die Ammoniak-Verbb. gebracht. Es folgen die Amin-Verbb.: Verbb. mit Hydrazin, Hydroxylamin, Alkylaminen, Arylaminen (Anilin, Toluidin usw.), Alkylendiaminen, Pyridin und Homologen, Nitrilen, Verbb. mit N und O, Verbb. mit N und S, Verbb. mit N und P. Daran schließen sich die Verbb. mit stickstofffreien Stoffen: Verbb. mit C und H usw. bis C und P. Bei diesen letzteren werden auch die P-Verbb. ohne C-At. behandelt. Dieses mußte geschehen, um die verschiedenen phosphorhaltigen Stoffe des gleichen Typus nicht auseinanderzureißen. Bei den Säureradikalen sind die Doppelsalze gleich hinter den einfachen eingeordnet, z. B. $[Pt(NH_3)_4]ZnCl_4$ hinter $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ und vor $[Pt(NH_3)_4]Br_2$ oder $[Pt(NH_3)_2(SO_3)],Na_2SO_3,4H_2O$ hinter $[Pt(NH_3)_2(SO_3)],2(NH_4)_2SO_3$ und vor $[Pt(NH_3)_2(SO_4)]$. In allem übrigen ist die Reihenfolge die allgemein in diesem Handbuche vorgeschriebene.

Nomenklatur. — Die benutzte Nomenklatur ist die von Werner angegebene. [S. Werner (*Z. anorg. Chem.* 14, (1897) 21; *Neuere Ansch. auf dem Gebiete d. anorg. Chem., 2. Aufl., Braunschweig* 1909, 164).] Nur wurde, in Uebereinstimmung mit den übrigen Teilen dieses Handbuchs und Bandes, für Salze des $Pt^{····}$ die Bezeichnung Platini-Salze (statt Plate-Salze) beibehalten.

Uebersicht. — In der nachfolgenden kurzen Uebersicht bedeuten A und B Ammoniak, Amin oder andere gesättigte Gruppen; X, Y, Z negative Radikale; R ein positives Radikal.

I. Einkernige Platinamminsalze.

I^a. Platoamminsalze.

I^a,1. Pentamminplatosalze.

Typus $[PtA_5]X_2$.

I^a,2. Tetramminplatosalze.

A. Typus $[PtA_4]X_2$.
- A¹. Ammoniak-Verbb.
- A². Amin-Verbb.
- A³. Schwefel-Verbb.
- A⁴. Selen-Verbb.
- A⁵. Phosphor-Verbb.
- A⁶. Arsen-Verbb.

B. Typus $[PtA_3B]X_2$.

C. Typus $[PtA_2B_2]X_2$.
- C¹. A = Ammoniak.
- C². A = Amin.

I^a,3. Triamminplatosalze.

A. Typus $[PtA_3X]X$.
- A¹. Verbb. mit Ammoniak.
- A². Verbb. ohne Ammoniak.

B. Typus $[PtA_2BX]X$.

I^a,4. Diamminplatosalze.

A. Typus $[PtA_2X_2]$.
- A¹. Ammoniak-Verbb.
- A². Amin-Verbb.
- A³. Carbonyl-Verbb.
- A⁴. Schwefel-Verbb.
- A⁵. Selen-Verbb.
- A⁶. Phosphor-Verbb.
- A⁷. Arsen-Verb.
- A⁸. Antimon-Verb.
- A⁹. Innere Komplex-Verbb.

B. Typus $[PtABX_2]$.
- B¹. Verbb. mit Ammoniak.
- B². Verbb. mit Aminen.
- B³. Verbb. ohne Ammoniak und ohne Amin.

$I^{a,5}$. Monamminplatosalze.

A. Typus $[PtAX_2]_2$.
B. Typus $[PtAX_3]R$.

I^b. Platiniamminsalze.

$I^{b,1}$. Hexamminplatinisalze.

Typus $[PtA_6]X_4$.

$I^{b,2}$. Tetramminplatinisalze.

A. Typus $[PtA_4X_2]Y_2$.
  A^1. Ammoniak-Verbb.
  A^2. Amin-Verbb.
B. Typus $[PtA_4XY]Z_2$.
  B^1. Ammoniak-Verbb.
  B^2. Pyridin-Verbb.
C. Typus $[PtA_4XY_2]Z$.
D. Typus $[PtA_4X_3]Y$.
E. Typus $[PtA_2B_2X_2]Y_2$.

$I^{b,3}$. Triamminplatinisalze.

A. Typus $[PtA_3X_3]Y$.
B. Typus $[PtA_3X_2Y]Z$.

$I^{b,4}$. Diamminplatinisalze.

A. Typus $[PtA_2X_4]$.
  A^1. Ammoniak-Verbb.
  A^2. Amin-Verbb.
  A^3. Verbb. mit zyklischen Polyaminen.
  A^4. Verbb. mit Aminothiolen.
  A^5. Alkohol-Verb.
  A^6. Schwefel-Verbb.
  A^7. Selen-Verbb.
  A^8. Phosphor-Verbb.
  A^9. Innere Komplex-Verbb.
B. Typus $[PtABX_4]$.

$I^{b,5}$. Monamminplatinisalze.

A. Typus $[PtAX_4]_2$.
B. Typus $[PtAX_5]R$.

II. Mehrkernige Platinamminsalze.

A. Di-x-hexammin-μ-diaminodiplatinisalze.

$$\left[{}^{X}_{(NH_3)_3}\!\!>Pt<\!{}^{NH_2}_{NH_2}\!>Pt<\!{}^{X}_{(NH_3)_3}\right]X_4.$$

B. Di-x-hexammin-μ-diiminodiplatinisalze.

$$\left[{}^{X}_{(NH_3)_3}\!\!>Pt<\!{}^{NH}_{NH}\!>Pt<\!{}^{X}_{(NH_3)_3}\right]X_2.$$

III. Platiake unbekannter Natur.

I. Einkernige Platinamminsalze.

I^a. Platoamminsalze.

I^{a,1}. Pentamminplatosalze.

Verbindungen des Typus $[PtA_5]X_2$.

a) *Diammintrianilinplato-Salze.* $[Pt(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)_3]^{··}$ = R. 1. *Sulfat.* RSO_4. — Man gibt Anilin zu einer h. Lsg. von cis-$[Pt(NH_3)_2(SO_4)]$, kühlt ab und trocknet zwei Tage über H_2SO_4. — Feine zu sternartigen Gruppen angeordnete Nadeln. Verliert leicht einen Teil des Anilins. Beim Kochen der Lsg. geht ein Teil des Anilins mit den Wasserdämpfen fort, während ein anderer verharzt wird. P. T. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) No. 9, 76).

		Berechnet	Cleve. Gefunden	
Pt	197.88	32.60	33.56	
C	216.00	35.59		33.24
H	27.00	4.45		4.65
S	32.00	5.27	5.18	

2. *Chlorid.* RCl_2. — Wird wahrscheinlich bei der Einw. von überschüssigem Anilin auf cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ gebildet. Dabei wurde einmal ein Prod. der annähernden Zus. $Pt_2(NH_3)_4(C_6H_5NH_2)_5Cl_4$ erhalten; bei Wiederholung des Vers. $[Pt(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)_3]Cl_2$, zuerst also wohl ein Gemisch, das die obige Verb. enthielt. Cleve.

b) *Triamminäthylensulfinplato-Salze.* $[Pt(NH_3)_3(S(C_2H_4)_2S)]^{··}$ = R. 1. *Sulfat.* RSO_4. — Man tropft überschüssiges NH_3 zu $[Pt(S(C_2H_4)_2S)(SO_4)]$ bzw. $[Pt(S(C_2H_4)_2S)(HSO_4)_2]$, filtriert von dem geringen zum Schluß nicht mehr l. Nd. ab und läßt verdunsten. — Große, an der Luft ziemlich beständige Prismen. Aeußerst ll. KJ liefert unter Abgabe von NH_3 die Verb. $[Pt(NH_3)(S(C_2H_4)_2S)J]J$. H. Löndahl (*Lunds Årsskr.* **27**, (1890/91) II, No. 3, 36).

2. *Chlorid.* RCl_2. — Man gibt zu RSO_4 die ber. Menge $BaCl_2$, filtriert und läßt verdunsten. — Kristallinischer Nd. von mkr. zu sechsseitigen Sternen gruppierten Tafeln. KJ gibt einen Nd. unter Entw. von NH_3. Löndahl (*a. a. O.*, 37).

1.	Berechnet	Löndahl. Gefunden	
Pt	42.21	41.81	
N	9.09		8.64
S	20.78	20.60	

2.	Berechnet	Löndahl. Gefunden	
Pt	44.62		44.87
N	9.61	9.21	
S	14.65		13.55
Cl	16.25		17.30

I^{a,2}. Tetramminplatosalze.

A. Verbindungen des Typus $[PtA_4]X_2$.

A^1. *Ammoniakverbindungen.*

$[Pt(NH_3)_4]^{··}$ = R.

Uebersicht: 1. Allgemeines, S. 433. — 2. Hydroxyd, S. 433. — 3. Nitrit, S. 433. — 4. Platonitrit, S. 434. — 5. Nitrat, S. 434. — 6. Sulfite, S. 435. — 7. Doppelsulfite, S. 435. — 8. Sulfate, S. 436. — 9. Chlorid, S. 437. — 10. Doppelchloride, S. 440. — 11. Chloroplatoat mit Dinitratotetramminplatinichloroplatoat oder mit Dinitratodichloro-

1. *Allgemeines.* — Unmittelbar oder mittelbar aus RCl_2. — Oxydierende Mittel (wie Cl, Br, J, H_2PtCl_6, $FeCl_3$, konz. HNO_3, Königswasser) führen in Platinisalze des Typus $[PtA_4X_2]Y_2$ über. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, *6. Aufl.*, III, 1091).

2. *Hydroxyd.* $R(OH)_2$. — *Reiset's erste Base.* Nach BLOMSTRAND *Platodiammoniumoxydhydrat.* Nach CLEVE *Platodiamminhydrat.* Nach GERHARDT (*Ann.* 76, (1850) 307) *Diplatosamin* mit der Formel $N_4H_{10}Pt.(OH)_2$. Nach C. WELTZIEN (*Ann.* 97, (1856) 27) $N_2\{H_4(NH_4)_2Pt\}(OH)_2$. Nach ODLING (*Ber.* 3, (1870) 686) $Pt(H_5N_2)_2.\{H(OH)\}_2$. Nach KOLBE u. GRIMM *Ammonplatammoniumoxydhydrat.* Nach H. u. A. EULER (*Ber.* 37, (1904) 2394) $(NH_3)_2 \equiv Pt = (NH_3.OH)_2$, wobei NH_3 teils (substituierte) Base, teils amphoter gebundene Atomgruppe. — Man fällt RSO_4 mit der genügenden Menge $Ba(OH)_2$ und verdampft das Filtrat bei Abschluß von Luft, zuletzt in der Leere neben konz. H_2SO_4. REISET (*Ann. Chim. Phys.* [3] 11, (1844) 423; s. a. *Compt. rend.* 11, (1840) 711; 18, (1844) 1100). — Aus weißen Nadeln bestehende M., die nach völligem Austrocknen undurchsichtig wird. Schm. bei 110° und verliert dabei unter starkem Aufbrausen 2 Mol. NH_3 und 1 Mol. H_2O, sodaß $[Pt(NH_3)_2O]$ zurückbleibt. An der Luft zerfließlich. REISET. Molarleitfähigkeit (Mittelwerte aus je 2 Bestt.) bei den Verdd. v (1 auf 1 g-Mol.) = 500, 1000 und 2000 : 247.6, 260.8, 267.2. A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* 12, (1893) 50; 14, (1894) 507). Für $^1/_2[Pt(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$ beträgt die Aeq.-Leitfähigkeit 128.9, die äq. Wanderungsgeschwindigkeit in Reziproken der Hg-Einheit 74.1. G. BREDIG (*Z. physik. Chem.* 13, (1894) 235). Die wss. Lsg. entwickelt selbst beim Kochen kein NH_3, schmeckt stark alkal., wirkt ätzend wie KOH, zieht begierig CO_2 aus der Luft an, fällt Ag_2O aus $AgNO_3$, treibt NH_3 aus; läßt sich bei Trommer's Zuckerprobe statt KOH benutzen. REISET. Wl. in Alkohol. PEYRONE (*Ann.* 51, (1844) 1). Bildet mit Säuren neutrale Salze. REISET. Neutralisationswärme für 2 Aeq. der wss. Lsg. bei 18° mit H_2SO_4 : 30840 cal., mit HCl : 27290 cal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 13, (1876) 247).

			REISET.	
Pt	198	66.09	65.74	65.09
4N	56	18.67	19.28	
2O	32	10.66		
14H	14	4.67	4.65	
$[Pt(NH_3)_4](OH)_2$	300	100.00		

3. *Nitrit.* $R(NO_2)_2, 2H_2O$. — *Plataminammoniumnitrit.* — Aus RCl_2 und $AgNO_2$. Man läßt freiwillig verdunsten und preßt zwischen Papier ab. — Kurze schiefe vierseitige Prismen. Verwittert an der Luft. Wird neben konz. H_2SO_4 wasserfrei. Verliert bei 145° 2 Mol. NH_3 (gef. 8.41%, ber. 8.63), und geht in trans-$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ über; bei weiterem Erhitzen unverändert; bei 250° unter schwacher Detonation zers. Sll. in k. und h. W.; unl. in 90%ig. A. Die wss. Lsg. zers. sich nicht beim Kochen. Erwärmen mit K_2PtCl_4 scheidet sofort grünes $RPtCl_4$ ab; bei nicht überschüssigem K_2PtCl_4 bildet sich gleichzeitig $RPt(NO_2)_4$. Zeigt sonst die gewöhnlichen Rkk. der Nitrite. LANG (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 5, (1865) Nr. 5, 4).

			Lang.
Pt	198	50.25	50.12
4NH$_3$	68	17.26	17.08
2NO$_2$	92	23.35	
2H$_2$O	36	9.14	9.26
[Pt(NH$_3$)$_4$](NO$_2$)$_2$,2H$_2$O	394	100.00	

4. *Mit Platonitrit. Bzw. Nitroplatoat.* RPt(NO$_2$)$_4$. — *Plataminammoniumnitrit mit Platonitrit.* — 1. Aus wss. RCl$_2$ und K$_2$Pt(NO$_2$)$_4$. Man trocknet an der Luft. Lang (*a. a. O.*, 5, 10). — 2. Bildet sich neben grünem RPtCl$_4$ beim Versetzen von R(NO$_2$)$_2$ mit K$_2$PtCl$_4$. Lang. — 3. Man versetzt die noch h. Lsg. von [Pt(C$_2$H$_5$.S.C$_2$H$_4$.S.C$_2$H$_5$)$_2$]Pt(NO$_2$)$_4$ in sd. W. mit überschüssigem RCl$_2$,H$_2$O, läßt erkalten und filtriert. L. Tschugaeff u. W. Chlopin (*Z. anorg. Chem.* 50, (1913) 404). — Gelbe lange feine sechsseitige Nadeln, ohne deutliche Zuspitzung. Das lufttrockene hält sich bis gegen 250° unverändert, schwärzt sich dann unter teilweiser Zers. Hierbei entsteht unter Entw. von NH$_3$ unter anderem trans-[Pt(NH$_3$)$_2$(NO$_2$)$_2$],Pt(NO$_2$)$_2$. Aeußerst wl. in k. W., etwas leichter in h. NH$_3$ löst etwas leichter als W. Nach dem Kochen damit wird beim Erkalten cis- und trans-[Pt(NH$_3$)$_2$(NO$_2$)$_2$] abgeschieden. Verd. k. Säuren wirken nicht ein; konz. k. H$_2$SO$_4$ färbt allmählich grün und zers. beim Erwärmen schnell unter Entw. von NO. Konz. HCl wirkt in der Kälte langsam, schnell beim Erhitzen. K$_2$PtCl$_4$ fällt sofort grünes RPtCl$_4$. HgNO$_3$ fällt aus der sd. Lsg. einen dunkelgelben amorphen, Hg und Pt enthaltenden Niederschlag. Lang.

			Lang.	Tschugaeff u. Chlopin.
2Pt	396	61.10	60.87	60.72
4NH$_3$	68	10.49	10.21	
2(NO$_2$)$_2$	184	28.41		
[Pt(NH$_3$)$_4$]Pt(NO$_2$)$_4$	648	100.00		
8N	112	17.44		17.25

5. *Nitrat.* R(NO$_3$)$_2$. — Nach Odling (*Ber.* 3, (1870) 686) Pt(H$_5$N$_2$)$_2$.2H(NO$_3$). — 1. Krist. nach dem Eindampfen der aus RCl$_2$ und AgNO$_3$ erhaltenen, vom AgCl getrennten Flüssigkeit. Reiset (*Ann. Chim. Phys.* [3] **11**, (1844) 421). — 2. Man versetzt wss. aus RPtCl$_4$ erhaltene RCl$_2$-Lsg. [vgl. die Angaben über die zwei isomeren Chloride der Reihe auf S. 437 u. 439] mit HNO$_3$, wäscht die nach einigen Stunden sich ausscheidenden Nadeln mit A., löst in sd. W., engt ein und läßt erkalten. Peyrone (*Ann.* **51**, (1844) 19); P. T. Cleve (*Acta Upsal.* **6**, (1866) Nr. 5, 30). — 3. Man läßt AgNO$_3$ auf RPtCl$_4$ wirken, filtriert, verdunstet auf dem Wasserbade, wäscht mit A. und krist. aus W. um. Cleve (*a. a. O.*, 26). — 4. Man elektrolysiert (NH$_4$)$_2$CO$_3$ an Platinelektroden mit Wechselstrom, ohne zu kühlen, wobei die Temp. der Lsg. allmählich auf 40° bis 50° steigt, mehrere Stunden hindurch, filtriert nach dem Erkalten von den ausgeschiedenen Kristallen ab, dampft das Filtrat ein, nimmt den Rückstand mit W. auf, fällt mit abs. A. und reinigt durch mehrfache Wiederholung des Lösens und Fällens. B. Gerdes (*Ueber die bei Elektrolyse des carbaminsauren und kohlensauren Ammons mit Wechselströmen u. Platinelektroden entstehenden Platinbasen, Dissert., Leipzig* **1882**; *J. prakt. Chem.* [2] **26**, (1882) 270).

Nach (1) farblose durchsichtige Nadeln. Reiset. Nach (2) und (3) gelbe biegsame Nadeln. Peyrone; Cleve. Nach (4) weißer aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag. Gerdes. Monoklin prismatisch; a : b : c = 1.3549 : 1 : 1.0177; β = 112° 49′. Die wichtigsten Formen der sehr verschieden ausgebildeten Kristalle sind: a {110}, m {110}, q {011}, n {101}, k {012}, b {010}, ω {11$\bar{1}$}. (100) : (110) = 51° 19′; (010) : (011) = 46° 50′; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 87° 5′; (100) : (101) = 38° 59′; (100) : (11$\bar{1}$) = 74° 32′; (110) :

$(\bar{1}11) = 68°17'$; $(110):(11\bar{1}) = 45°21'$. Vollkommen spaltbar nach r und a, weniger nach c. SELLA (*Mem. di Torino* [2] **17**, (1858) 353); NORDENSKIÖLD (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, (1874) Nr. 2, 9). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 124). — Verliert erst bei etwa 200° an Gew. Verpufft beim Erhitzen wie Schießpulver. L. in etwa 10 T. sd. W., PEYRONE. zu einer neutral reagierenden Lsg. REISET. — Cl, Br und J vereinigen sich mit der Verb. direkt zu Salzen des Typus $[Pt(NH_3)_4X_2]Y_2$, z. B. $[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$. N_2O_3 enthaltende HNO_3 liefert himmelblaue (einmal, wohl in zu verd. Lsg., grüne) Oktaeder, die auf dem Wasserbade getrocknet werden können, aber bei höherer Temp. detonieren. Das blaue Salz färbt sich beim Uebergießen mit W. sofort weiß und entwickelt N_2O_3, ist also $[Pt(NH_3)_4(NO_2)_2](NO_3)_2$. Es zers. sich mit W. zu $[Pt(NH_3)_4(OH)(NO_3)](NO_3)_2$ (gef. 41.93% Pt, ber. für die letzte Formel 41.21). GERDES (*a. a. O.*, 271). Damit werden die älteren Angaben von CLEVE und GERHARDT bestätigt. Kochen mit HNO_3 und A. scheidet ein gelbweißes, in W. unl. Prod. ab, das 46.5% Pt und 2.9 H enthält und sich in HNO_3 unter B. eigentümlicher Kristalle löst, und entwickelt einen zu Thränen reizenden, stark riechenden Dampf, der, nach Verdichtung durch Abkühlung, mit der Lsg. der unzers. Verb. in verd. HNO_3 einen schön blauen Körper gibt. PEYRONE.

			REISET.		PEYRONE.		CLEVE.		GERDES.
		nach	(1)		(2)		(2)	(3)	(4)
Pt	198	50.77	50.66	50.83	50.28	50.38	50.81	50.20	50.51
12H	12	3.08			3.26			3.23	3.24
6N	84	21.54	21.87				21.82		21.53
6O	96	24.61							
$[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$	390	100.00							

6. *Sulfite.* α) *Normal.* RSO_3. — Man erwärmt die verd. Lsg. von $2NH_4Cl,Pt(HSO_3)Cl$ mit NH_3 nach $2NH_4Cl,Pt(HSO_3)Cl + 5NH_3 = RSO_3 + 3NH_4Cl$, läßt erkalten und trocknet über konz. H_2SO_4. — Weißer Nd. von mehrere mm langen in W. fast unl. Nadeln. K. BIRNBAUM (*Ann.* **152**, 143; *J. B.* **1869**, 295).

			BIRNBAUM.		
Pt	198	57.15	57.30	57.16	57.2
$4NH_3$	68	19.69			
SO_3	80	23.16	23.4	23.5	
$[Pt(NH_3)_4]SO_3$	246	100.00			

β) *Sauer.* $RSO_3,H_2SO_3,2H_2O$. — Man versetzt die wss. Lsg. von $[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$ mit H_2SO_3. — Voluminöser Nd. von kleinen farblosen Oktaedern und Aggregaten feiner Prismen, die nach einiger Zeit vollständig zu chlorfreien Nadeln werden. Konz. H_2SO_4 löst unter reichlicher Entw. von SO_2 zur farblosen Fl. Wenig W. fällt diese weiß; mehr W. gibt eine Lsg., die beim Verdunsten neben H_2SO_4 das cholesterinähnliche $5RSO_4,4H_2SO_4,4H_2O$ liefert. P. T. CLEVE (*Acta Upsal.* **6**, (1866) Nr. 5, 81).

			CLEVE.
Pt	198	42.47	42.93
4N	56	12.07	
$2SO_2$	128	27.59	27.01
18H	18	3.88	3.52
4O	64	13.79	
$[Pt(NH_3)_4]SO_3,H_2SO_3,2H_2O$	464	100.00	

7. *Doppelsulfite. Bzw. Sulfitoplatoate.* α) $3RSO_3,PtSO_3,xH_2O$. α[1]) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Beim Vermischen von RCl_2 mit konz. h. $NaHSO_3$-Lsg. setzen sich nach einiger Zeit dünne platte Nadeln ab, die in Berührung mit h. W. SO_2 entwickeln und die Verb. hinterlassen. Man trocknet bei

100°. — Weiß; verfilzt. Ll. in w. HCl unter Entw. von SO_2. Diese Lsg. hinterläßt beim Verdunsten Nadeln, deren wss. Lsg. mit K_2PtCl_4 einen grünen Nd. liefert. CLEVE (*a. a. O.*, 34). S. a. PEYRONE (*Ann.* **61**, (1847) 178).

			Cleve.					
4 Pt	792	58.57	57.99			57.69		
12 N	168	12.43					12.71	12.54
4 SO_2	256	18.94	19.27					
40 H	40	2.96		3.09	3.09			
6 O	96	7.10						
$3[Pt(NH_3)_4]SO_3,PtSO_3,2H_2O$	1352	100.00						

α^2) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Hat die Formel $[Pt(NH_3)_4]SO_3,[Pt(NH_3)_2(SO_3)],2H_2O$. PEYRONE (*a. a. O.*, 181). — 1. Aus RCl_2 beim Vermischen mit k. $(NH_4)_2SO_3$-Lsg. PEYRONE. — 2. Man trägt $[J(NH_3)_3Pt(NH)_2Pt(NH_3)_3J](NO_3)_2,H_2O$ [s. bei den mehrkernigen Platiaken] in sd. H_2SO_3 ein und krist. fraktioniert, wodurch man die Verb. neben $[J(NH_3)_3Pt(NH)_2Pt(NH_3)_3J]SO_4.[Pt(NH_3)_4]SO_4$ erhält. O. CARLGREN u. P. T. CLEVE (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 71). [Nach dieser Darst. wäre die Verb. vielleicht als $[(HSO_3)(NH_3)_3Pt(NH)_2Pt(NH_3)_3(HSO_3)]SO_3,[Pt(NH_3)_4]SO_3,4H_2O$, welche Formel nur 2 At. H weniger als die angegebene enthält, aufzufassen? L.] — Nach (1) durchsichtige vierseitige, PEYRONE, nach (2) farblose oder schwach gelbliche platte Nadeln. Verwittert nicht über H_2SO_4. Gibt bei 100° bis 110° anscheinend 2 Mol. H_2O, bei 150° 4 Mol. ab. CARLGREN u. CLEVE. Swl. in sd. W. Die wss. Lsg. gibt mit $AgNO_3$ weißes unl. $3Ag_2SO_3,PtSO_3$ (gef. 71.74% Ag + Pt, ber. 72.47), die Mutterlauge davon mit HCl das Chlorid RCl_2. CARLGREN u. CLEVE.

	Berechnet	Carlgren u. Cleve. Gefunden		
Pt	59.75	59.37	59.47	
N	12.90			13.02
SO_2	19.66		19.91	

β) $PtSO_3,2RSO_3,H_2SO_3(?)$ — So nach P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) Nr. 9, 8). Nach PEYRONE (*a. a. O.*, 178) $[Pt(NH_3)_4]SO_3,H_2SO_3,2[Pt(NH_3)_2(SO_3)]$. — Beim Kochen etwa gleicher Teile von grünem $RPtCl_4$ mit $(NH_4)_2SO_3$. — Weißes Pulver mit einem Stich ins Grüne. Unl. in A. und k. W.; kaum l. in sd. Wasser. PEYRONE.

8. *Sulfate.* α) *Normal.* RSO_4. — Nach C. WELTZIEN (*Ann.* **97**, (1856) 27) $N_2\{H_4(NH_4)_2Pt\}SO_4$. — Durch Zers. von RCl_2 mit Ag_2SO_4 und Eindampfen des Filtrats. REISET (*Ann. Chim. Phys.* [3] **11**, (1844) 422). — 2. Man versetzt aus cis- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ erhaltenes RCl_2 mit mäßig starker H_2SO_4, löst die sich abscheidenden cholesterinähnlichen Schuppen von $5RSO_4,4H_2SO_4,4H_2O$ in h. W. [neutralisiert mit NH_3, CLEVE (*Acta Upsal.* **6**, (1866) No. 5, 31); dieser Zusatz ist durchaus notwendig, H. u. A. EULER (*Ber.* **37**, (1904) 2394)] und läßt erkalten. PEYRONE (*Ann.* **51**, (1844) 17). Nach einmaligem Umkrystallisieren rein. PEYRONE; CLEVE. — Kleine stark glänzende Kristallkörner oder Schuppen, die leicht 1 Mol. H_2O verlieren und dabei matt werden [unter B. von $5RSO_4,4H_2SO_4,4H_2O$?, S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. *Aufl.*, III., 1101)]. REISET. Farblose und völlig durchsichtige, sehr regelmäßige, ziemlich große Quadratoktaeder mit diamantglänzenden Flächen, als Pulver schwer und schneeweiß. War das zur Darst. der Verb. dienende RCl_2 aus $RPtCl_4$ und nicht aus cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ erhalten, so ist die Verb. gelb und von prismatischem Habitus, sonst farblos und von bald tafelförmigem, bald pyramidalem Habitus. Im übrigen stimmen die beiden Prodd. kristallographisch überein. [Vgl. die Angaben bei dem isomeren Chlorid der Reihe (S. 437 u. 439).] PEYRONE; CLEVE. Tetragonal; a : c = 1 : 1.8278. Meist oktaederähnliche Kristalle von o{111}; ferner c{001}, a{100}, m{110}, r{201}, x{113}. (111) : (11$\bar{1}$) = *69°12′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 71°12′; (111) : (201) = 39°28′; (201) : (20$\bar{1}$) = 52°0′; (001) : (113) = 25°48′. Vollkommen spaltbar nach c, unvollkommen nach o. Negative Doppelbrechung. H. TOPSÖE (*Ber. Wien. Akad.* [II] **66**, (1872) 5); NORDENSKIÖLD (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, (1874) Nr. 2, 8); SELLA (*Mem.*

di Torino **17**, (1858) 347). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 438). Unveränderlich bei 220°, LANG (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 5, (1865) Nr. 5, 5); fängt bei 270° an sich zu zersetzen. REISET. L. in 32 T. W. von 16.5°, leichter in sd., REISET; in 50 bis 60 T. sd. W., wl. in k.; unl. in A. Die Lsg. reagiert neutral. HNO_3 färbt zuerst himmelblau; beim Kochen verschwindet die Farbe allmählich; löst man das Prod. in W., so erhält man nach wiederholtem Umkristallisieren $[Pt(NH_3)_4(OH)(NO_3)](NO_3)_2$ völlig frei von SO_4. Das blaue Salz ist wahrscheinlich $[Pt(NH_3)_4(NO_2)_2](NO_3)_2$. Die Lsg. in verd. H_2SO_4 setzt beim Einengen und Erkalten zuerst β^2), später blutrote Nadeln ab, die bald wieder in β^2) übergehen. Bei noch stärkerem Eindampfen hinterbleibt eine schwarze M., die nach Zusatz von W. viel Pt abscheidet. PEYRONE. Br liefert mit der h. wss. Lsg. augenblicklich $[Pt(NH_3)_4Br_2]SO_4$. Die Verb. scheint keinen Alaun zu bilden. Aus der mit $Al_2(SO_4)_3$ gemischten Lsg. schießt zuerst β^2), dann β^1) an. CLEVE.

			REISET.		PEYRONE.		CLEVE.
Pt	198	54.68	54.50	54.33	54.33	54.42	54.26
4N	56	15.47	15.52				
12H	12	3.32	3.58		3.59	3.41	
SO_3	80	22.11	21.94		22.33	22.20	22.15
O	16	4.42					
$[Pt(NH_3)_4]SO_4$	362	100.00					

β) *Sauer.* β^1) $3RSO_4,H_2SO_4,H_2O$. — 1. Man fällt β^2) [?, im Original steht: „die glänzenden Schuppen des zweifach sauren Sulfats der ersten Reiset'schen Base, $Pt(NH_3)_4(HSO_4)_2$"] aus RCl_2, preßt ab, löst wieder in W., krist. und trocknet im Exsikkator. H. u. A. EULER (*Ber.* **37**, (1904) 2394). — 2. Aus einer konz. Lsg. von RSO_4, die mit $Al_2(SO_4)_3$ und wenig H_2SO_4 versetzt ist, kristallisieren zuerst einige Blätter (wahrscheinlich von β^2)), dann β^1). CLEVE (*a. a. O.*, 32). — Vierseitige zerbrechliche Prismen. CLEVE. Verliert 1 Mol. H_2O bei 100°, H. u. A. EULER, beim Trocknen (gef. 1.82%, ber. 1.54). CLEVE.

	Berechnet von H. u. A. EULER.	Berechnet von CLEVE.	H. u. A. EULER. nach (1)	CLEVE. Gefunden (2)	
Pt	49.72	49.40	49.9	48.55	48.66
S	-	26.63		27.21	27.07
SO_4	32.69		32.97		
H		1.54		1.82	

β^2) $5RSO_4,4H_2SO_4,4H_2O$. — Man versetzt die wss. Lsg. von RCl_2 [oder die von RSO_4, CLEVE] mit H_2SO_4. PEYRONE (*Ann.* **51**, (1844) 17). — Kleine glänzende cholesterinähnliche Schuppen. PEYRONE. Dünne rechtwinklige fettglänzende Tafeln. Verliert bei 100° 4 Mol. H_2O (gef. 3.27%, ber. 3.17). CLEVE. W. und A. entziehen H_2SO_4. PEYRONE. Ll. in h. W. Aus der Lsg. krist. beim Erkalten RSO_4. CLEVE.

	Berechnet	CLEVE. Gefunden		
Pt	43.27	43.60	43.33	42.87
SO_3	31.42	31.10	31.31	31.84
H	3.27	3.37	3.18	

9. *Chlorid.* RCl_2,H_2O. α) *Erstes Isomeres* [?]. — Hat nach BERZELIUS die Formel $Pt(NH_2(NH_4)Cl)_2$; nach CLAUS $(NH_3)_4PtCl_2$; nach KOLBE bei BLOMSTRAND (*Ber.* **4**, (1871) 46) $(H_2.H_4N.pt)NCl$ [Ammoniumchlorid, in dem 1 H durch NH_4 und 1 H durch pt ersetzt sind]; nach GERHARDT bei BLOMSTRAND $(H_5.pt)N_2.HCl$; nach KOLBE (*J. prakt. Chem.* [2] **2**, (1870) 220) $[(Pt(H_3N)_2).H_6]N_2Cl_2$, „wonach das Radikal $Pt(H_3N)_2$ die Stelle von 2 H-At. in einem Diammoniumdichlorid einnimmt"; nach HOFMANN (*Ann.* **79**, (1851) 39) $H_4Pt(H_4N)_2\}N_2Cl_2$ (Ammonioplatammoniumchlorid); nach C. WELTZIEN (*Ann.* **97**, (1856) 27) $N_2\{H_4(NH_4)_2Pt\}Cl_2$; nach ODLING (*Ber.* **3**, (1870) 686) $Pt''(H_5N_2)_2.2HCl$; nach BOEDECKER, BLOMSTRAND, CLEVE und JÖRGENSEN $Pt(NH_3.NH_3.Cl)_2$. Es gibt nun noch, bei der Annahme, daß das NH_3 sowohl

„anhydrische" (z. B. $(NH_3)_2 = PtCl_2$) als „hydratische" (z. B. $Pt=(NH_3.Cl)_2$) Stellungen haben kann, eine weitere mögliche Strukturformel, in der Platinammonium (GRAHAM, HOFMANN) mit Ammoniak (CLAUS) gepaart ist. Diese Formel, $(NH_3)_2Pt(NH_3Cl)_2$, ist die wahrscheinlichste. Daß das Cl am N sitzt, wird durch das Verhalten gegen Mercaptane bestätigt. P. KLASON (*Ber.* 28, (1895) 1483; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 1).

1. Man kocht $PtCl_2$ mit wss. NH_3 unter öfterem Zusatz von NH_3, bis sich das anfangs gebildete grüne $RPtCl_4$ wieder gel. hat, und dampft zum Kristallisieren ab. REISET (*Ann. Chim. Phys.* [3] 11, (1844) 417; *Compt. rend.* 11, (1840) 711; 18, (1844) 1100). Ebenso kann man mit $RPtCl_4$ verfahren. REISET; PEYRONE (*Ann.* 51, (1844) 1). [S. aber β).] Doch ist das Prod. dann gelb oder braun gefärbt. Durch Lösen in k. W., wobei ein schmutzig gefärbtes Pulver zurückbleibt, Vermischen des Filtrats mit A., der nach 24 Stunden graue Flocken abscheidet, Filtrieren und Einengen werden reine Kristalle erhalten. P. T. CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) No. 5, 24). Enthält das angewendete $PtCl_2$ etwas $PtCl_4$, so scheidet NH_3 durch $PtCl_2$ rot gefärbtes $(NH_4)_2PtCl_6$ aus; auch mengt sich dem $RPtCl_4$ ein rotbrauner Nd. bei, vielleicht ein Doppelsalz von $PtCl_2$ mit $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$. Ferner wird beim Verdunsten des Filtrats ein ziegelfarbenes Pulver abgeschieden, anscheinend das von GRIMM (*Ann.* 99, 95; *J. B.* 1856, 419) erhaltene trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2].2NH_4Cl$ [s. dieses]. Daher befreit CLEVE durch Erhitzen dargestelltes $PtCl_2$ durch Waschen mit W. von unzers. gebliebenem H_2PtCl_6, löst es in sd. HCl und versetzt die Lsg. mit wss. NH_3, wobei sich, falls die Fl. hinreichend h. und nicht zu konz. ist, kein $(NH_4)_2PtCl_4$ abscheidet. Durch Zusatz von mehr NH_3 wird die Lsg. in einen Brei von cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ verwandelt, der sich aber in überschüssigem NH_3 bis auf etwas beigemengtes $RPtCl_4$ schnell löst. Durch Einengen und Abkühlen erhält man farblose feine Nadeln der Verb., die man preßt und aus h. W. umkrist. Sie sind frei von NH_4Cl, falls man nicht zu viel HCl zum Auflösen des $PtCl_2$ benutzte. CLEVE. — 2. Man übersättigt die Lsg. von $PtCl_2$ (erhalten durch Einleiten von SO_2 in H_2PtCl_6, Fällen mit Na_2CO_3 und Auflösen des Nd. von Natriumplatosulfit in HCl) in der Kälte mit sehr viel NH_3, löst das niederfallende Gemenge der Verb. mit cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ in sd. HCl, filtriert von beim Erkalten der Lsg. abgeschiedenem cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ ab, fällt mit A., wäscht mit A. und reinigt durch Auflösen in k. W. und Umkristallisieren. PEYRONE. — 3. Man versetzt die filtrierte Lsg. von 20 g $(NH_4)_2PtCl_4$ in 100 ccm k. W. mit 50 ccm 5 n. NH_3, läßt 18 Stunden in mit einem Uhrglas bedeckter Flasche in Eiswasser stehen, fügt 100 ccm 20%ig. NH_3 zu, erwärmt einige Minuten auf dem Wasserbad, bis sich alles außer dem gebildeten $RPtCl_4$ (0.9 bis 1 g) gelöst hat, filtriert, läßt im Zug stehen, zerreibt das abgeschiedene Gemenge der Verb. mit NH_4Cl dreimal mit je 100 ccm k. A. von 80% Tr., wobei das NH_4Cl fast völlig gel. wird, löst den Rückstand in 45 ccm w. W., filtriert, fällt nach einigem Abkühlen mit 4 Vol. abs. A., läßt 1/2 Stunde in k. W. stehen, filtriert das schneeweiße Salz ab, wäscht an der Saugpumpe dreimal mit 80%ig. und einmal mit abs. A. und trocknet an der Luft. Ausbeute 15.0 g. Aus den 300 ccm A., mit denen das Rohprodukt behandelt wurde, aus dem Verdampfungsrückstande des A. und aus der Mutterlauge des ersten Prod. gewinnt man durch Behandlung mit A. und W. [Näheres im Original] noch weitere 1.2 g der Verb. Im ganzen beträgt der Verlust an $(NH_4)_2PtCl_4$ 1.42 g = 7%. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 181). — 4. Man reduziert in W. verteiltes $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ durch H_2S. J. THOMSEN (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1867, 231). — 5. Man löst trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ in NH_3. REISET. — 6. Krist. aus der Mutterlauge von $RPtCl_4$. [Darst. (4).] CLAUS (*Ann.* 107, 138; *J. B.* 1858, 213). Auch die Mutterlaugen von cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ nach den Darstt. (3), (4), (6) enthalten die Verb., zuweilen in reichlicher Menge. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb., 6. Aufl.*, III, 1118). — 7. Man löst $[J(NH_3)_3Pt(NH)_2Pt(NH_3)_3J]SO_4,[Pt(NH_3)_4]SO_4$ bei gelinder Wärme in verd. HCl und läßt langsam verdunsten. O. CARLGREN u. P. T. CLEVE (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 67); CARLGREN (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 47, (1890/91) No. 6). — 8. Man löst den durch die Rk. von NH_3 und K_2PtCl_4 bei Ggw. von NH_4Cl erhaltenen Nd. [Näheres s. bei cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$] in sd. NH_3, filtriert und engt ein. Ausbeute 87.5%. L. RAMBERG (*Z. anorg. Chem.* 83, (1913) 35).

Vollständig farblose, leicht zerbrechliche tetragonale Kristalle, von rein salzigem Geschmack und ohne Wkg. auf Pflanzenfarben. PEYRONE; CLEVE. Tetragonal; a : c = 1 : 1.5623. Prismen von a{100}, am Ende o{111}, seltener mit d{101}. (111) : (1$\bar{1}$1) = *52° 14'; (111) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 77° 0'; (101) : (011) = 40° 33', (101) : ($\bar{1}$01) = 58° 42'. Ohne deutliche Spaltbarkeit. Negative Doppelbrechung. SELLA bei F. ROSE (*Untersuch. ammoniakal. Kobaltverbb., Habilit.-Schrift, Heidelberg* 1871, 42). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1906, I, 258). — Verliert bei 100° das gesamte H_2O, CLEVE, bei 110° 4.88% (ber. 5.07), die an der Luft schnell wieder aufgenommen werden. Größere Kristalle zerknistern nach dem Entwässern sehr heftig beim Erkalten und zerspringen in kleine undurchsichtige Stücke. Bei stärkerem Erhitzen entweicht NH_3 und bleibt trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ zurück. REISET. — L. in 4 T. W. bei 16.5°, REISET, CLEVE, leichter l. in heißem. REISET. Lösungswärme — 8756 cal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 327). $D._4^{19.1}$ einer Lsg. der Konz. 7.166% : 1.05095. Lichtbrechungskoeffizient dieser Lsg. für Li 1.33993, Na 1.34217, Tl 1.34519; Mol.-Refraktion für Na $\frac{\mu-1}{d}$ M (wo d = D., M = Mol.-Gew.) : 74.1. Danach liegt in der Verb. die Atomrefraktion des Pt zwischen 16.7 und 11.9. [Näheres im Original.] N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 52, (1895) 515). Die Gefrierpunktserniedrigung beträgt für eine 1.837%ig. Lsg. 0.275, woraus das Mol.-Gew. 301 ber. wird (statt 333.8). J. PETERSEN (*Z. physik. Chem.* 10, (1892) 580). Leitfähigkeit bei den Verdd. (1 auf 1 g-Mol.) 500, 1000 und 2000 : 247.6, 260.8 und 267.2. A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* 12, (1893) 50 [die Zahl für Verd. 1000 auch *Z. physik. Chem.* 14, (1894) 507.]). — Aus der wss. Lsg. wird die Verb. durch A. und Ae. als weißes Kristallpulver abgeschieden. Alkalien treiben beim Erwärmen wenig NH_3 aus. REISET. K_2CO_3 zers. langsam in der Kälte, augenblicklich bei 40° bis 50° in KCl und RCO_3,H_2O. PEYRONE. HNO_3 löst bei gelindem Erwärmen unter Entw. roter Dämpfe zu $[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$. REISET. HNO_3, H_2SO_4 oder Oxalsäure treiben unter B. der betreffenden Salze der Reihe das gesamte Cl als HCl aus. PEYRONE. Durch die Lsg. geleitetes Cl verwandelt in $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$. REISET. J bildet keine definierten Verbb., sondern nur Gemenge. CLEVE (*a. a. O.*, 57). Hinterläßt beim Verdampfen mit überschüssiger HCl zur Trockne ein Gemenge von NH_4Cl und trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. PEYRONE. $FeCl_3$ wird unter gleichzeitiger B. von $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ (gef. 48.46% Pt, ber. 48.53) zu $FeCl_2$ reduziert. Saure $SnCl_2$-Lsg. erzeugt einen voluminösen weißen Nd., der sich beim Erwärmen leicht löst und beim Erkalten wieder entsteht, dann aber SnO_2 enthält. Beim Erhitzen färbt sich die mit $SnCl_2$ gemischte Lsg. rot und scheidet unter gleichzeitiger B. von NH_4Cl ein Gemenge von Pt und SnO_2 ab. BUCKTON (*Chem. Soc. Quart. J.* 5, 213; *Ann.* 84, 270; *J. B.* 1852, 426). Ag-Salze zers. unter Abscheidung von AgCl und B. der betreffenden Salze der Reihe. REISET. Kaliumamalgam bildet KCl und ein schwarzes Pulver, das Hg, Pt und viel NH_3 enthält: $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + K_2Hg_x = 4NH_3,PtHg_x + 2KCl$. PEYRONE. $PtCl_2$ bildet in wss. Lsg. sogleich grünes $RPtCl_4$. PEYRONE. Bei der Einw. von H_2PtCl_6 auf überschüssiges RCl_2 entsteht ein olivengrüner Nd. von $2[Pt(NH_3)_4]Cl_2,PtCl_4$, REISET, mengt sich dem gebildeten $RPtCl_4$ etwas $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ bei. CLEVE (*a. a. O.*, 28). Das durch Zers. von $RPtCl_6$ gebildete oder direkt ausgefällte $[Pt(NH_3)_4Cl_2]PtCl_4$ setzt sich mit RCl_2 (je 1 Mol.) um in $RPtCl_4$ und $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ (ebenfalls je 1 Mol.) (gef. 3.72 und 7.22 g $RPtCl_4$ statt 3.68 und 7.36, 2.07 und 4.45 g $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ statt 2.16 und 4.32). [Weitere Einzelheiten im Original.] A. COSSA (*Gazz. chim. ital.* 17, (1887) 10; auch *Atti di Torino* 22, (1887)). Ueberschüssiges H_2PtCl_6 fällt ein braunrotes Kristallmehl, REISET, von $RPtCl_6$. CLEVE.

			Reiset. (1)		Peyrone. (1)		Peyrone. (2)		Carlgren u. Cleve (7)
Pt	198	58.79	58.66	58.67	58.27	58.31	58.18	58.52	57.60
4 N	56	16.63	16.76	16.47					16.92
12 H	12	3.56	3.65	3.61	3.99	3.85	3.83	3.79	
2 Cl	71	21.02	20.93	21.25	20.99		20.81	20.90	
$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$	337	100.00	100.00	100.00					

			Cleve.
Pt	198	55.77	55.27
$4 NH_3$	68	19.17	
2 Cl	71	19.99	19.77
H_2O	18	5.07	4.51
$[Pt(NH_3)_4]Cl_2,H_2O$	355	100.00	

β) *Zweites Isomeres* [?]. — Hat die Formel $Pt(NH_3.NH_3.ClCl.NH_3.NH_3)_2Pt$. E. Koefoed (*Studier i Platosoforbindelserne, Kopenhagen* 1888, 10 [I]; *Danske Vidensk. Selsk. Skrift.* [6] *naturv. og mathem. Afdel.* 4, (1886/88) 400 [II]). Hat die Formel $Pt(NH_3)_4Cl_2,PtCl_2,4NH_3$. Peyrone (*Ann.* 51, (1844) 1). — 1. Während das aus cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ und NH_3 erhaltene Salz der Formel RCl_2 [das obige erste Isomere] farblos ist, erhält man aus $RPtCl_4$ durch Einw. von NH_3 eine ebenso zusammengesetzte Verb. von gelber Farbe. (Ebenfalls gelb, und nicht farblos, sind $R(NO_3)_2$ und RSO_4, wenn man zu ihrer Darst. von $RPtCl_4$ und nicht von cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ ausgeht.) Peyrone. — 2. Man kocht $RPtCl_4$ mit NH_3, filtriert und läßt 24 Stunden über H_2SO_4 in der Leere bei gelinder Wärme stehen. Koefoed (I, 8; II, 398). — Bernsteingelbe grünlich schimmernde Kristalle, die über H_2SO_4 unter deutlicher Gewichtsabnahme verwittern und das dabei verlorene W. an der Luft nicht wieder völlig aufnehmen. Koefoed. Ein Vergleich des Gewichtsverlustes in % (p) von dem vorliegenden (I) und dem damit isomeren (II) Salz unter gleichen Verhältnissen ergibt unter der Glocke über H_2SO_4 (A) und beim Erhitzen (B) in Zwischenräumen von x (Z) Tagen [die mit *) bezeichneten Ziffern bedeuten Stunden]:

A	Z	7*)	12*)	2	2	2	3	3	3	60
	I	1.42	2.20	4.21	4.64	4.74	4.74	4.76	4.76	4.80
	II	0.76	1.59	1.91	3.16	3.37	3.51	3.60	3.68	3.98

B	t^0	96	96	100	105	111	117	120
	Z	$1^3/_4$	2	2	3	$^1/_2$	2	3
	I	4.78	4.85	5.02	5.06	5.16	5.31	6.04
	II	3.87	3.91	4.06	4.13	4.16	4.36	5.31

Koefoed (I, 11; II, 401). Sll. in W. Wird aus der Lsg. durch A. unverändert ausgefällt. Koefoed (I, 9; II, 399). $PtCl_2$ liefert 2 Mol. $RPtCl_4$, konz. HCl Diplatosamminchlorid, $Pt(NH_3.Cl\ Cl.NH_3)_2Pt$ [s. das mit trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ isomere Salz Koefoed's], [verd.?] HCl eine ziemlich bedeutende Menge $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ [!]. Koefoed (I, 10; II, 400). — Gef. 5.10% H_2O (ber. 5.12). Im wasserfreien Salz gef. 58.32% Pt, 21.08 Cl (ber. 58.34, 21.24). Koefoed (I, 9; II, 399).

10. *Doppelchloride. Bzw. Chlorometallate.* α) ***Mit Baryumchlorid. Bzw. Chlorobaryoat.*** $RBaCl_4$ (?). — Scheint nicht darstellbar zu sein. Buckton (*Chem. Soc. Quart. J.* 5, 213; *Ann.* 84, 270; *J. B.* 1852, 426).

β) *Mit Zinkchlorid. Bzw. Chlorozinkoat.* $RZnCl_4$. — Aus konz. Lsgg. von RCl_2 und von $ZnCl_2$. Umkristallisieren und Reinigen durch Ausfällen mit A. und Trocknen bei 110°. — Farblose ll. Blättchen. Buckton.

			Buckton.
Pt	198	41.86	41.66
$4 NH_3$	68	14.38	
Zn	65	13.74	
4 Cl	142	30.02	30.02
$[Pt(NH_3)_4]ZnCl_4$	473	100.00	

γ) Mit Zinnchloriden. Bzw. Chlorostannate. *γ*[1]) *Mit Stannochlorid. Bzw. Chlorostannoat.* $RSnCl_4$ (?). — Bei Zusatz einer sauren Lsg. von $SnCl_2$ zur Lsg. von RCl_2 entsteht ein voluminöser weißer, beim Erwärmen ll., beim Erkalten wieder ausfallender Nd., der SnO_2 enthält. Beim stärkeren Erwärmen färbt sich die Lsg. tiefrot und scheidet ein Gemenge von Pt und SnO_2 unter gleichzeitiger B. von NH_4Cl ab. Buckton.

γ[2]) *Mit Stannichlorid. Bzw. Chlorostanneat.* $RSnCl_6$ (?). — Läßt sich durch Fällung von RCl_2 mit $SnCl_4$ in stark saurer Fl. und Waschen des Nd. mit HCl und dann mit A. erhalten. Buckton. Es ist fraglich, ob es sich um ein Salz von $Pt^{\cdot\cdot}$ oder $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ handelt. S. M. Jörgensen (*ds. Handb.*, *6. Aufl.*, III, 1198).

δ) Mit Bleichlorid. Bzw. Chloroplumboat. $RPbCl_4$. — Konz. wss. Lsgg. von RCl_2 und $Pb(NO_3)_2$ oder Bleiacetat bilden einen weißen kristallinischen in h. W. l. Nd. Man filtriert die Lsg. in h. W. noch h., läßt erkalten und trocknet bei 110° bis 120°. — Kleine perlglänzende vierseitige Blättchen. Zusatz von HCl befördert das Auskristallisieren. Bei 170° unzers. Unl. in A. und HCl. Buckton.

			Buckton.			
Pt	198	32.19		32.67		
4 N	56	9.11		9.00		
12 H	12	1.95		2.13		
Pb	207	33.66	33.48		33.62	
4 Cl	142	23.09	23.34	23.32		23.10
$[Pt(NH_3)_4]PbCl_4$	615	100.00				

ε) Mit Cobaltochlorid. Bzw. Chlorocobaltoat. $RCoCl_4$. — Man trägt in eine überschüssige sd. fast gesättigte Lsg. von $CoCl_2,6H_2O$ allmählich fein zerriebenes RCl_2,H_2O ein, wobei es sich zunächst löst, dann einen Nd. bildet, vermehrt die Abscheidung des Nd., indem man die Lsg. durch Erwärmen auf dem Wasserbade etwas konz. oder in h. Zustande mit konz. HCl versetzt, wäscht mit A. und Ae. und trocknet über H_2SO_4. — Kristallinischer Nd. von blauen durchsichtigen rhomboidalen Täfelchen. Swl. in konz. HCl. Zerfällt beim Lösen in W. in $CoCl_2$ und RCl_2. Mit überschüssigem W. erhält man eine rote Lsg., bei deren Konz. farblose Nadeln des weniger l. RCl_2 abgeschieden werden, die gewöhnlich mit einer geringen Beimengung eines gelben, fein kristallinischen, in W. wl. Prod. (trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$? [im Original, wohl infolge eines Druckfehlers „β $PtCl_3, 2NH_3$"]), wahrscheinlich des Zers.-Prod. von RCl_2, versetzt sind. N. S. Kurnakoff (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 213; *J. russ. phys. Ges.* 29, 706; *C.-B.* **1898** I, 1159).

	Berechnet	Kurnakoff. Gefunden		
Pt	42.03			42.55
Cl	30.60	30.56	30.59	

ζ) Mit Cuprichlorid. Bzw. Chlorocuproat. $RCuCl_4$. — Hat die Formel $Pt[NH_3.NH_3.Cl.Cl)_2Cu$. C. W. Blomstrand (*Ber.* 4, (1871) 49). — Man vermischt die konz. Lsgg. der Bestandteile und trocknet bei 100°. — Schön olivengrünes Pulver von gelben metallglänzenden Blättchen. Sd. W. zers., sodaß die Verb. nicht durch Umkristallisieren gereinigt werden kann. Wird vor dem Lösen in W. farblos; beim Erwärmen scheidet sich schweres körniges $[Pt(NH_3)_2Cl_2]Cl_2$ ab. Die überstehende blaßgrüne Fl. gibt nach hinreichender Konz. auf Zusatz von A. einen grünlichen Nd. einer Verb. von RCl_2 mit CuCl: $2RCuCl_4 = RCl_2,2CuCl + [Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$. Eine ganz ähnliche Verb. entsteht aus RCl_2 und einer salzsauren Lsg. von CuCl. Buckton.

			Buckton.	
Pt	198	41.99	41.65	41.37
$4NH_3$	68	14.42		
Cu	63.5	13.47	14.39	13.90
4 Cl	142	30.12		
$[Pt(NH_3)_4]CuCl_4$	471.5	100.00		

η) *Mit Mercurichlorid. Bzw. Chloromercuroat.* $RHgCl_4$. — Aus der Lsg. von RCl_2 durch $HgCl_2$. Man trocknet bei 120°. — Voluminöses kristallinisches Salz, aus sd. W. (in dem es ll. ist) bei langsamem Erkalten federige Aggregate von kleinen Würfeln, bei schnellem perlglänzende Blättchen. Krist. regelmäßiger aus der sauren als aus der neutralen Lsg. Unl. in HCl. Buckton.

			Buckton.	
Pt	198	32.58	32.49	32.65
$4NH_3$	68	11.18		
Hg	200	32.89		
4 Cl	142	23.35	23.37	23.23
$[Pt(NH_3)_4]HgCl_4$	608	100.00		

ϑ) *Mit Platinchloriden. Bzw. Chloroplatate.* ϑ[1]) *Mit Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. ϑ[1, α]) *Grüne Modifikation.* — *Magnus' grünes Salz.* — Nach C. Weltzien (*Ann.* 97, (1856) 27) mit der Formel $N_2\{H_4(NH_4)_2Pt\}Cl_2,PtCl_2$. Nach Peyrone und Späteren: *Platodiammoniumplatinchlorür.* Konstitution [im Hinblick auf Verb. ϑ[1, β])] vielleicht $Pt=(Cl.Cl(NH_3)_2Pt(NH_3)_2Cl.Cl)=Pt$. S. M. Jörgensen u. S. P. L. Sörensen (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 441). Ueber die B. s. a. unter ϑ[1, β]).

1. Man übersättigt die Lsg. von braunem $PtCl_2$ in HCl mit NH_3 und läßt einige Zeit stehen. Magnus (*Pogg.* 14, (1828) 242). — 2. Man kocht die Lsg. von $PtCl_2$ mit viel Platinmohr und gibt NH_3 und A. zu. S. P. Sharpless (*Am. Chemist* 4, 46; *J. B.* 1873, 292). — 3. Man leitet durch eine lauwarme Lsg. von H_2PtCl_6 so lange SO_2, bis sie nicht mehr durch NH_4Cl gefällt wird. Bei zu langem Durchleiten entfärbt sich die Fl. und eignet sich dann nicht mehr zur Darst. der Verb. Die hierauf zum Sieden erhitzte Fl. trübt sich nach Uebersättigung mit NH_3 und setzt die Verb. ab, die mit W. gewaschen wird. Gros (*Ann.* 27, (1838) 241; *Ann. Chim. Phys.* 69, (1838) 204). — 4. Man reduziert sd. H_2PtCl_6-Lsg. durch nicht überschüssiges SO_2, löst NH_4Cl in der h. Fl., läßt die Mutterlauge erkalten, dampft ein, krist. das ausfallende $(NH_4)_2PtCl_4$ aus NH_4Cl-Lsg. um, erhitzt mit HCl und behandelt mit überschüssigem NH_3. So rein. Die Mutterlauge liefert durch Einengen und langsames Erkalten fast ebenso viel RCl_2. Claus (*Ann.* 107, 138; *J. B.* 1858, 213). — 5. Wird im Gemenge mit $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ erhalten, wenn man 95° w. Lsgg. von 4.14 g (1 Mol.) $PtCl_4$ in 60 ccm W. und 8.67 g (2 Mol.) RCl_2 in 120 ccm W. miteinander mischt. Gießt man sd. Lsgg. von 1 Mol. $PtCl_4$ in 100 ccm W. und 2 Mol. RCl_2 in 350 ccm W. zusammen, so bildet sich zuerst grünes $RPtCl_4$ und später $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$. A. Cossa (*Gazz. chim. ital.* 17, (1887) 6; *Atti di Torino* 22, (1887)). — 6. Beim Vermischen ziemlich konz. Lsgg. von H_2PtCl_6 und RCl_2 [s. dieses, S. 439]. Cleve (*Acta Upsal.* 6, (1866) No. 5, 28). — 7. Man fügt zu der Mutterlauge, aus welcher der größere Teil des RCl_2 [nach Darst. (2) auf S. 438] angeschossen ist, frisches (aus H_2PtCl_6 durch SO_2 erhaltenes) $PtCl_2$ und wäscht die sogleich niederfallenden Nadeln mit Wasser. Peyrone (*Ann.* 51, (1844) 22). — 8. Man gibt K_2PtCl_4-Lsg. zu wss. NH_3. So rein, während nach der sonst üblichen Methode nur sehr ungenügende Ergebnisse erzielt werden. F. W. Clarke u. M. E. Owens (*Am. Chem. J.* 3, (1881) 351; *Chem. N.* 45, (1882) 62). — 9. Aus $RPtCl_6$ durch Einw. von K_2PtCl_4. Cossa (*a. a. O.*, 8). — 10. Man gibt K_2PtCl_4 zu $[Pt(NH_3)_4(OH)Cl](NO_3)_2$ und kocht den Nd. mit der Mutterlauge, wobei die Verb. ungel. zurückbleibt. Cleve (*a. a. O.*, 101). — 11. Man schüttelt $[Pt((CH_3)_2S)_4]PtCl_4$(α) oder $[Pt(C_2H_5.S.C_2H_4.S.C_2H_5)_2]PtCl_4$(β) 3 bis 4 Stunden auf der Schüttelmaschine mit RCl_2, filtriert und wäscht mit W., A. und Chloroform. L. Tschugaeff u. W. Subbotin (*Ber.* 43, (1910) 1202). — 12. Bei Einw. von NH_3 auf K_2PtCl_4 bei Ggw. von NH_4Cl [Näheres s. bei cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$] in einer Ausbeute von etwa 11%. L. Ramberg (*Z. anorg. Chem.* 83, (1913) 34).

Grün. MAGNUS. Dunkelgrüne Nadeln. GROS. Von wechselndem Farbton. RAEWSKI; CLEVE (*a. a. O.*, 28). Mkr. kurze quer abgestumpfte platte und durchscheinende Prismen, CLEVE, oder Nadeln. PEYRONE. Rechtwinklige Prismen, dunkelgrün, wenn die größere Achse des Prismas mit dem Hauptschnitt des Nicols zusammenfällt, fast farblos in einer dazu senkrechten Richtung. COSSA. Bisweilen amorph. RAEWSKI. — Hinterläßt beim Glühen Platin, von dem ein Teil mit den Dämpfen des NH_4Cl fortgeht, falls nicht Na_2CO_3 beigemengt wird. GROS. Unl. [fast unl., CLEVE] in W. HCl oder A. zers. nicht. MAGNUS. Die mol. Leitfähigkeit μ beträgt bei den Verdd. v (1 W. auf 1 g-Mol.)

v	4050	6750	20250	60750
μ	566.67	640.56	647.32	650.90

Danach wird die Verb. in der Lsg. zers., woraus sich die anormalen Werte ergeben. N. DHAR (*Z. anorg. Chem.* **80**, (1913) 52). NH_3 löst bei längerem Kochen zu RCl_2. REISET. Kochen mit KOH entwickelt kein NH_3. Sd. HCl oder H_2SO_4 nehmen kein NH_3 auf. GROS. HNO_3 bildet die chlorhaltigen Tetramminplatininitrate $[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$ und $[Pt(NH_3)_4(OH)Cl](NO_3)_2$. GROS; RAEWSKI. Sd. NH_4NO_3-Lsg. liefert ein Gemisch verschiedener Körper, in dem vorherrschen $R[Pt(NH_3)Cl_3]_2$ [S. 445], $[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$ und $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. A. COSSA (*Ber.* **23**, (1890) 2503; ferner *Mem. Accad. Torino* [2] **41**, (1891) 1; *Atti dei Linc. Rend.* [4] **7**, (1891) I, 3; *Gazz. chim. ital.* **20**, (1890) 725). Cl erzeugt $[Pt(NH_3)_4Cl_2]PtCl_4$, dann $[Pt(NH_3)_4Cl_2]PtCl_6$. GERHARDT. Ll. in h. wss. Kaliumcyanat-Lsg. zur braunen Fl., die nach Einengen auf dem Wasserbad blaßgelbe, NH_3, K, 43.93 % Pt, C und H_2O enthaltende Nadeln, und nach deren Entfernung prächtige Büschel von braunen, NH_3, Pt und Cl enthaltenden Nadeln abscheidet. CLARKE u. OWENS. $AgNO_3$ färbt schnell rotbraun und bildet unl. Ag_2PtCl_4 nebst einer Lsg. von $R(NO_3)_2$ (gef. 50.20 % Pt, 3.23 H; ber. 50.75, 3.08). CLEVE (*a. a. O.*, 26). H_2PtCl_6 liefert beim Kochen $[Pt(NH_3)_4Cl_2]PtCl_4$ und $PtCl_2$, die beide gel. bleiben. REISET.

			MAGNUS.	GROS.	RAEWSKI.	TSCHUGAEFF u. SUBBOTIN. (10)	(11α)	CLEVE. (11β)	DHAR.
4 N	56	9.25	10.89 (N + H)				9.56 (N + H)		
12 H	12	1.98		2.02	2.02				
2 Pt	396	65.39	65.65	65.36	63.88	64.94	64.71	64.61	64.65
4 Cl	142	23.38	23.46	23.05	22.92	23.04			
$[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$	606	100.00							

Das von RAEWSKI untersuchte Salz war schmutziggrün, amorph. — Ein von REISET durch Behandeln von überschüssigem RCl_2 mit H_2PtCl_6 erhaltenes grünes Salz, dem REISET die Zus. $2RCl_2,PtCl_4$ gibt (gef. 58.69 % Pt, 10.90 N, 27.29 Cl; ber. 58.58, 11.05, 28.00), ist nach CLEVE ein Gemenge von $RPtCl_4$ mit $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$. [S. unter RCl_2 (S. 439).]

$\vartheta^{1,\beta}$) *Rote Modifikation.* — Hat vielleicht [s. $\vartheta^{1,a}$)] die Konstitution $Pt=((NH_3)_2.Cl.Cl)_2=Pt$. — Hauptbedingungen für die B. sind ziemlich starke Verd., Abwesenheit von K_2PtCl_6 im K_2PtCl_4 und neutrale oder ganz schwach ammoniakalische Fl. So geben Lsgg. von K_2PtCl_4 und RCl_2, die mehr als 1 g Salz in 100 ccm enthalten, stets das grüne Salz, schwächere aber, am besten solche, die höchstens 1 g Salz auf 1 l enthalten, das rote. Bei Anwendung des RCl_2 als feines Pulver ist starke Verd. nicht nötig. Selbst 1%ige K_2PtCl_4-Lsg. liefert mit feinst verteiltem RCl_2 noch das rote Salz, das dann freilich schnell grau oder graugrün wird. ½%ige Lsgg. beider Salze jedoch geben stets das grüne Prod. Beim Versetzen von 0.2 g feinst verteiltem RCl_2 mit 20 ccm 1%ig. frisch und in der Kälte bereiteter K_2PtCl_4-Lsg. bildet sich ausschließlich das rote, von 0.2 g sehr fein gepulvertem trocknem K_2PtCl_4 mit 20 ccm einer 1%ig. Lsg. von RCl_2 ausschließlich das grüne Salz. Versetzt man 10 ccm RCl_2-Lsg. (1 : 100) mit einigen Tropfen 10%ig. NH_3 und darauf mit 10 ccm K_2PtCl_4-Lsg., so erhält man das rote, ohne NH_3 das grüne Salz. Die Annahme, daß die B. des grünen Isomeren durch die Ggw. geringer Mengen K_2PtCl_6 verursacht werde, wurde durch Verss. [Näheres im Original] bestätigt. — 1. Man löst 5 g K_2PtCl_4

und die aeq. Menge (4.2 g) RCl_2 in je 500 ccm k. W., verd. je 25 ccm der Lsg. mit 250 ccm W., gießt zusammen, wobei sich die Verb. fast sogleich abzuscheiden beginnt, fügt tropfenweise (besonders zuerst, so lange die M. des roten Nd. noch gering ist) zur trüben Fl. mit einer Pipette abwechselnd 25 ccm der 0.8%ig. RCl_2- und der 1%ig. K_2PtCl_4-Lsg., bis die ganze Menge verbraucht ist, wobei man das Becherglas während der Rk. stets schaukelt, dekantiert nach Beendigung der Fällung und fast vollständigem Absetzen des Nd. sofort, mengt das Zurückbleibende mit seinem gleichen Vol. 95%ig. A., filtriert an der Saugpumpe, wäscht einige Mal mit 50%ig., dann mit 80%ig. A., bis das Filtrat chlorfrei ist, hierauf noch einige Male mit abs. A. und trocknet an der Luft. Ausbeute 6.9 g (ber. 7.2). — 2. Man behandelt cis-$[Pt(NH_3)_2(CH_3NH_2)_2]PtCl_4$ auf dem Filter mit k. W., gibt zu 1 l des bräunlichen Filtrats 1 g RCl_2 in Gestalt des sehr feinen Pulvers, als welches das Salz aus seiner Lsg. durch abs. A. gefällt wird, und behandelt das ausgeschiedene rote Prod. wie bei (1) weiter. Die abgegossene Mutterlauge gibt nach dem Filtrieren und Versetzen mit etwas mehr der Lsg. des chamoisfarbigen Salzes weitere Ausbeute [β]. — Nach (1) rosenrot, kristallinisch, u. Mk. gewöhnlich nur sehr undeutliche schuppige Nadeln; nach (2, β) etwas dunkler, bei starker Vergrößerung deutliche kurze tetragonale Prismen mit der Pyramide zweiter Ordnung. — Trocken sehr beständig. Kochen mit W. färbt schnell dunkler und führt bei langem Kochen quantitativ in das grüne Isomere über. Die umgekehrte Umwandlung konnte nicht erzielt werden. Enthält, wie das Verhalten gegen $AgNO_3$-Lsg. zeigt, die Ionen $[Pt(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$ und $PtCl_4''$. Verhält sich auch gegen starkes NH_3, Chlorwasser und andere Reagentien wie das grüne Salz. S. M. Jörgensen u. S. P. L. Sörensen (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 441).

			Jörgensen u. Sörensen.
2 Pt	389.6	65.00	64.99
4 NH_3	68	11.34	
4 Cl	141.8	23.66	23.62
$[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$	599.4	100.00	

ϑ²) *Mit Platinichlorid. Bzw. Chloroplateat.* $RPtCl_6$. — Bildet sich als rotes schweres kristallinisches Prod., wenn man RCl_2 mit überschüssigem $PtCl_4$ behandelt. Reiset (*Ann. Chim. Phys.* [3] 11, (1844) 417). So entsteht $[Pt(NH_3)_4Cl_2]PtCl_4$. Cleve (*Acta Upsal.* 6, (1866) Nr. 5, 27). — Bildet sich stets, wenn man bei gewöhnlicher Temp. möglichst neutrale $PtCl_4$-Lsg. oder besser Na_2PtCl_6-Lsg. zu einer Lsg. von RCl_2 fügt. A. Cossa (*Gazz. chim. ital.* 17, (1887) 3 [I]; *Ber.* 20, (1887) 462; *Atti di Torino* 22, (1887)). Die primäre B. der Verb. hängt nur von der Temp. ab und nicht von den Mengen der reagierenden Verbb. Doch beeinflußt die Verschiedenheit dieser Mengen die spätere Zersetzlichkeit der Verb. [Näheres im Original.] Bei mehr als etwa 60° bilden sich $[Pt(NH_3)_4Cl_2]PtCl_4$, oder grünes $RPtCl_4$ und $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$. [S. diese.] Cossa (I, 5). — Man läßt wss. verd. auf 0° abgekühlte Lsgg. von aequimolekularen Mengen Na_2PtCl_6 und RCl_2 aufeinander wirken, sammelt den Nd. sofort auf einem Filter, wäscht mit k. W. unter Absaugen und trocknet in der Leere über H_2SO_4. Cossa (I, 6). — Gelb, amorph. Zers. sich bei gewöhnlicher Temp. in längerer oder kürzerer Zeit, sofort beim Kochen, in $[Pt(NH_3)_4Cl_2]PtCl_4$, wenn man bei der Darst. die beiden Ausgangskörper in aequimol. Mengen oder $PtCl_4$ im Ueberschuß angewendet hat, oder in grünes $RPtCl_4$ und $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$, wenn bei der Darst. RCl_2 im Ueberschuß zugegen war. Cossa (I, 3). Daß die Verb. die oben angegebene Konstitution hat, geht aus ihrem Verhalten gegen K_2PtCl_4 hervor: $RPtCl_6 + K_2PtCl_4 = RPtCl_4 + K_2PtCl_6$ (gef. 2.86 g $RPtCl_4$ und 2.40 g K_2PtCl_6, ber. 2.99 und 2.42). [Weitere Erörterungen im Original.] — Gef. 8.49% N, 57.97 Pt, 31.57 Cl (ber. 8.37, 58.09, 31.72). Cossa (I, 8).

11. *Chloroplatoat mit Dinitratotetramminplatinichloroplatoat oder mit Dinitratodichlorodiamminplatin* $2RPtCl_4,[Pt(NH_3)_4(NO_3)_2]PtCl_4$ *oder* $5RPtCl_4, 2[Pt(NH_3)_2(NO_3)_2Cl_2]$(?). — [Die letzte Formel gibt S. M. Jörgensen (*ds. Handb.*, 6. *Aufl.*, III, 1157). — Man versetzt die Lsg. von $[Pt(NH_3)_4(OH)Cl](NO_3)_2$ mit einer

verd., mit HNO_3 stark angesäuerten Lsg. von $PtCl_2$. E. A. HADOW (*J. Chem. Soc.* [2] **4**, 345; *J. B.* 1866, 274; *J. prakt. Chem.* **100**, (1867) 32). — 2. Man behandelt $RPtCl_4$ mehrere Stunden mit der stark verd. und stark salpetersauren Lsg. von $[Pt(NH_3)_4(OH)Cl](NO_3)_2$, wobei ersteres unter bedeutender Volumvergrößerung schön kupferfarben wird. Gleichzeitig bilden sich $R(NO_3)_2$ und $[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$. Letzteres läßt sich durch Na_2SO_4, ersteres durch HNO_2 nachweisen. HADOW. Die Gleichung der Rk. wäre: $6[Pt(NH_3)_4]PtCl_4 + 2[Pt(NH_3)_4(OH)Cl](NO_3)_2 + 4HNO_3 = 5[Pt(NH_3)_4]PtCl_4,2[Pt(NH_3)_2(NO_3)_2Cl_2] + [Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2 + 4[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2 + 2H_2O + 2H$. Weil HADOW in der Formel von $[Pt(NH_3)_4(OH)Cl](NO_3)_2$ 1 At. H zu wenig annimmt, übersieht er, daß hier H frei werden muß. JÖRGENSEN. — Kupferfarbene moosartige M., dem Kaliumplatoplatinicyanid sehr ähnlich. Zerfällt beim Kochen mit W. in $RPtCl_4$ und in gleiche Mol. $R(NO_3)_2$ und $PtCl_4$. Das so abgeschiedene $RPtCl_4$ enthält 40 von den 60.9 % Pt des Salzes. HADOW. Es fragt sich, in welcher Form das $PtCl_4$ bei der Zers. auftritt, und ob überhaupt $R(NO_3)_2$ und $PtCl_4$ neben einander in Lsg. sein können. JÖRGENSEN. — Enthält nach (1) 62 bis 56 % Pt (ber. 60.9) und gleiche At. Pt und Cl, nach (2) 59.2 Pt. HADOW.

12. *Chlorid-Platosulfit-Platochlorid.* $2RCl_2,PtSO_3,PtCl_2$(?). — Bei Darst. von $RPtCl_4$ mit $PtCl_2$, das aus H_2PtCl_6 durch etwas überschüssiges SO_2 bereitet war, wurde ein „taubenfarbiger" Nd. erhalten, der beim Kochen mit HCl grün wurde und nach dem Umkristallisieren aus W. 64.6 % Pt und außerdem SO_2 enthielt. HADOW.

13. *Trichloroamminplatoate.* $R[PtACl_3]_2$, *wo A = Ammoniak oder Amin.* α) *A = Ammoniak.* $R[Pt(NH_3)Cl_3]_2$. — 1. Man behandelt mehr als 10 g $RPtCl_4$ wiederholt mit konz. NH_4NO_3-Lsg. und hört mit dem Kochen auf, sobald die braune Farbe der Lsg. in eine hellgelbe umschlägt. Die Darst. der Verb. nach (1) ist unsicher. A. COSSA (*Ber.* **23**, (1890) 2504; ferner *Mem. Accad. Torino* [2] **41**, (1891) 1 [I]; *Atti dei Linc.* [4] 7, (1891) I, 3; *Gazz. chim. ital.* **20**, (1890) 725). — 2. Besser (schon von COSSA (I, 22) erwähnt): Man erhitzt 2 g cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ mit 130 ccm n. HCl (etwa 20 Mol.) auf dem Wasserbade in einer von dem Gemisch fast ganz gefüllten und mit einem Uhrglas bedeckten Flasche, bis eine Probe beim Abkühlen auf gewöhnliche Temp. kein cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ mehr ausscheidet (30 bis 36 Stunden), läßt erkalten, fügt wss. RCl_2 (wenig mehr als 1 Mol. auf 2 Mol. cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$) hinzu, wäscht mit k. W. bis zur neutralen Rk., dann einmal an der Saugpumpe mit A. und trocknet an der Luft. Ausbeute 2.50 und 2.55 g (ber. 3 g). Das aus der Mutterlauge beim weiteren Verdunsten erhaltene Salz ist nicht mehr rein. Bei zu langem Kochen bildet sich etwas $(NH_4)_2PtCl_4$, sodaß das dann erhaltene Prod. etwas $RPtCl_4$ enthält. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* **24**, (1900) 171 [I]). — Gelbe, dem Musivgold ähnliche [aus sd. Lsg., COSSA] glänzende Blättchen. JÖRGENSEN. U. Mk. quadratische Tafeln mit den optischen Eigenschaften dimetrischer Körper. D. 3.61. 100 T. W. von 17° lösen kaum 0.34 T., beim Kochen 1.82 T. Unl. in Alkohol. NH_3 im Ueberschuß verwandelt beim Kochen völlig in RCl_2. Oxydationsmittel (Cl, $KMnO_4$, $PtCl_4$) führen teilweise in $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ über. Aus quantitativen Verss. über diese Einw. geht hervor, daß in der Verb. das gesamte Pt als $Pt^{\cdot\cdot}$, und daß im Mol. 1/3 des Pt als RCl_2 enthalten ist, daß dieses RCl_2 mit einer andern Substanz verbunden ist, die 2/3 des gesamten vorhandenen Pt und Cl und 1/3 des NH_3 enthält, und daß diese Substanz unter Aufnahme von Cl eine in W. l. Verb. des Pt zu bilden vermag. [Ueber die Struktur der Gruppe $[Pt(NH_3)Cl_3]'$ s. das Original.] — Gef. 36.40 % $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ (ber. 37.12). COSSA.

β) *A = Aethylamin.* $R[Pt(C_2H_5NH_2)Cl_3]_2$. — Man gibt zu 90° w. Lsg. von 10 g K_2PtCl_4 in 150 ccm W. 9 ccm von 33 %ig. wss. Aethylamin, filtriert, säuert schwach mit HCl an, versetzt mit Ueberschuß von RCl_2, filtriert, konz. in der Leere über H_2SO_4 und krist. wiederholt aus W. um. Ausbeute im Mittel etwa 2.5 g. — Aeußerst feine schiefe Prismen. Ll. in W., unl. in A. Die Lsg. gibt mit K_2PtCl_4 grünes $RPtCl_4$ und $[Pt(C_2H_5NH_2)Cl_3]K$; verwandelt sich mit überschüssigem Aethylamin in ein Gemisch von $[Pt(C_2H_5NH_2)_4]Cl_2$ und RCl_2. — Gef. 60.88 % Pt, 21.92 Cl (ber. 61.15, 22.26). A. COSSA (*Gazz. chim. ital.* **22**, (1892) II, 620 [I]; *Z. anorg. Chem.* **2**, (1892) 193 [II]).

γ) *A = Pyridin.* $R[Pt(C_5H_5N)Cl_3]_2$. — 1. Man gibt zu wss. K_2PtCl_4 (10 g in 300 ccm W.) die aeq. Menge reinen Pyridins (1.9 g), wobei neben $[Pt(C_5H_5N)Cl_2]_2$ in überwiegender Menge cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$, das sich ausscheidet, entsteht, filtriert, nachdem jede Spur von freiem Pyridin verschwunden ist (bei gewöhnlicher Temp. mindestens 48 Stdn.), fügt zum Filtrat, das $[Pt(C_5H_5N)Cl_3]K$, unverändertes K_2PtCl_4 und wahrscheinlich auch $[Pt(C_5H_5N)_3Cl]Cl$ und $[Pt(C_5H_5N)_4]Cl_2$ enthält, überschüssiges RCl_2, filtriert von unl. grünem $RPtCl_4$ ab und engt bei gelinder Wärme ein. Ausbeute bei Einw. des Pyridins bei gewöhnlicher Temp. 1.7, bei 90° 2.6 g. COSSA (II, 188). — 2. Man erhitzt 13.56 g wasserfreies Pyridinchlorhydrat, 24.36 g K_2PtCl_4 und 230 ccm W. 12 Stunden auf dem Wasserbade in einem mit Uhrglas bedeckten Kolben, läßt erkalten, filtriert vom abgeschiedenen cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ (6.9 g) ab und versetzt die Lsg. mit 7.5 g RCl_2. Aus dem erhaltenen reichlichen Nd. werden 1.85 g $RPtCl_4$ und 14.04 g der Verb. gewonnen. Man krist. aus schwach salzsaurem W. um. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 357 [II]). — Nach (1) dünne rhomboedrische Blättchen. COSSA. Nach (2) orangegelbe ziemlich große Kristalltafeln. JÖRGENSEN (II). Wl. in k. W., bedeutend löslicher in kochendem. K_2PtCl_4 gibt $[Pt(C_5H_5N)Cl_3]K$, woraus die Richtigkeit der obigen Formel folgt. COSSA.

	Berechnet	COSSA. Gefunden nach (1)	JÖRGENSEN. (2)
Pt	57.11	57.19	57.03
Cl	20.79	20.71	20.87

δ) *A = Aethylen.* $R[Pt(C_2H_4)Cl_3]_2$. — Man kocht schwach 10 g Na_2PtCl_6, xH_2O (noch besser verläuft die Rk. bei Verwendung von entwässertem Na_2PtCl_6) mit 100 ccm abs. A. in einer konischen Flasche mit Rückflußkühler auf dem Wasserbade so lange, bis konz. NH_4Cl-Lsg. die Lsg. nicht mehr fällt (etwa 10 Stunden), filtriert von ausgeschiedenem NaCl (1.81 u. 1.905 g NaCl statt 2.08) ab, vermischt das Filtrat mit dem gleichen Vol. k. W., versetzt nach völligem Abkühlen durch k. W. mit einer Lsg. von 3.5 g RCl_2,H_2O in 25 ccm W., wäscht mit k. 45%ig. A., dann mit konz. und trocknet an der Luft. Ausbeute 5.6 g. Aus der Mutterlauge erhält man beim freiwilligen Verdunsten im Zug noch mehr Salz, das großkristallinisch ist und von einer dunkleren Verunreinigung durch Schwemmen mit 45%ig. A. leicht getrennt werden kann. Gesamtausbeute 7.1 bis 7.5 g (ber. 8.2). — Blaßgelber diamantglänzender Nd. von dünnen Blättchen, die u. Mk. zerrissen und ohne erkennbare Gestalt sind. Geht bei kurzem Stehen in einen rein gelben, weit weniger voluminösen, glänzend kristallinischen, sehr schweren Nd. von anscheinend spitzen Rhomboedern oder vielleicht monoklinen Tafeln über. Nach dem Trocknen an der Luft gewichtskonstant über H_2SO_4. L. in mehreren 100 T. k. W. Reines oder ganz schwach salzsaures W. (10 ccm W. und 1 Tropfen n. HCl) scheidet reichlich Pt (41.81%, ber. für $^2/_3$ des vorhandenen 42.3) aus und liefert unter schwacher Entw. von Gas eine farblose, das gesamte $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ als solches enthaltende Lsg. (mit 21.19% Pt, ber. für $^1/_3$ des vorhandenen 21.15). Kann aus h. n. HCl umkrist. werden, muß dann aber nach dem Erkalten im Dunklen sogleich abfiltriert werden, da es im Licht unter der Fl. allmählich zers. wird, wahrscheinlich nach $R[Pt(C_2H_4)Cl_3]_2 + 2HCl = RPtCl_4 + H_2PtCl_4 + 2C_2H_4$. JÖRGENSEN (I, 165).

	Berechnet		JÖRGENSEN. Gefunden
3 Pt	585	63.45	63.33
6 Cl	213	23.10	23.15

ε) *A = Allylalkohol.* $R[Pt(C_3H_5OH)Cl_3]_2$. — Man versetzt die Lsg. von 5 g K_2PtCl_4 in 15 ccm w. W. mit 3 ccm Allylalkohol, erhitzt einige Minuten zum Sieden, gießt von einer Spur abgeschiedenem Pt ab, läßt auf

gewöhnliche Temp. abkühlen, versetzt mit einer Lsg. von 21 g RCl_2,H_2O in 5 ccm lauwarmem W., kühlt mit Eiswasser, filtriert, wäscht mit eiskaltem W., 50%ig. A., abs. A. und Ae. und trocknet an der Luft. Ausbeute 4.1 g. Die gelbe Mutterlauge gibt nach Versetzen mit viel A. fast reines KCl. — Strohgelbes Kristallpulver, u. Mk. verfilzte Nadeln. Zll. in W., leichter in w. als in k. Kochen zers. die wss. Lsg. unter Abscheidung von Pt (annähernd 3/4 des vorhandenen). [Näheres im Original.] Wird beim Umkristallisieren aus verd. HCl zum Teil in $RPtCl_4$ umgewandelt, beim Kochen schnell. — Gef. 59.53% Pt, 7.02 C, 21.32 Cl (ber. 59.57, 7.33, 21.69). E. BIILMANN (*Ber.* **33**, (1900) 2198).

14. *Bromid.* RBr_2,xH_2O. α) *Ohne Angabe des Wassergehalts.* — Durch Behandlung von RSO_4 mit $BaBr_2$. — Würfel. Kochen zers. (Gegensatz zu RJ_2) nicht. J. REISET (*Ann. Chim. Phys.* [3] **11**, (1844) 426). [Weitere Angaben fehlen.]

β) *Mit 1½ Mol. H_2O.* — Man zers. RSO_4 mit der ber. Menge $BaBr_2$, läßt das Filtrat neben konz. H_2SO_4 verdunsten und preßt zwischen Papier ab. — Vierseitige rechtwinklige flache durch Domen zugeschärfte Prismen oder Tafeln. — Verwittert an trockner Luft. Verliert bei 100° sein H_2O. Ll. in Wasser. P. T. CLEVE (*Acta Upsal.* **6**, (1866) No. 5, 29),

			CLEVE.	
2Pt	396	43.70	43.92	43.75
$8NH_3$	136	15.02		
4Br	320	35.32	34.88	34.82
$3H_2O$	54	5.96	6.27	6.41
$2[Pt(NH_3)_4]Br_2,3H_2O$	906	100.00		

15. *Platobromid. Bzw. Bromoplatoat.* $RPtBr_4$. — Aus $R(NO_3)_2$ und $K_2PtBr_4,2H_2O$ in wss. Lsg. — Intensiv grün. Wl. oder fast unlöslich. — Gef. 50.41% Pt, 41.76 Br (ber. 50.10, 41.13). E. BIILMANN u. A. C. ANDERSEN (*Ber.* **36**, (1903) 1568).

16. *Tribromoallylalkoholplatoat.* $R[Pt(C_3H_5OH)Br_3]_2$. — Man versetzt die Lsg. von 7 g $K_2PtBr_4,2H_2O$ und 7 g KBr in 10 ccm W. mit 3 ccm Allylalkohol, erhitzt zum Sieden, läßt, wenn die anfangs braunrote Lsg. weinrot geworden ist, abkühlen, fügt eine k. Lsg. von 2 g RCl_2 in 10 ccm W. hinzu, filtriert, wäscht mit W. und A., saugt scharf ab und trocknet an der Luft. — Gelbes Kristallpulver. Etwas rötlicher als die strohgelbe Cl-Verb. [S. 446]. U. Mk. verfilzte Nadeln. Läßt sich aus w. W. umkristallisieren. Kochen mit W. zers. Cinchoninsulfat-Lsg. gibt einen gelben Nd. — Gef. 47.07% Pt, 37.94 Br (ber. 46.80, 38.42) BIILMANN u. ANDERSEN (*a. a. O.*, 1569).

17. *Jodid.* RJ_2. — 1. Man übergießt PtJ_2 [S. 323] im geräumigen Erlenmeyerkolben mit verd. NH_3 (auf 1 Mol. PtJ_2 1000 ccm W. und 500 ccm NH_3, D. 0.91), schüttelt, gießt, wenn das schwarze Pulver gelb geworden ist, die dreifache Menge des anfangs verwendeten W. hinzu, bedeckt mit einem Uhrglase, erhitzt unter häufigem Schütteln auf Asbest zum gelinden Sieden, bis nur ein kleiner schwarzer Rest bleibt (½ bis 1 Stunde), filtriert, engt auf dem Wasserbad unter zeitweisem Zusatz von etwas konz. NH_3 ein und läßt erkalten. Ausbeute quantitativ. L. RAMBERG (*Z. anorg. Chem.* **83**, (1913) 37). — 2. Man fällt frische konz. BaJ_2-Lsg. durch die ber. Menge RSO_4 in sd. gesättigter Lsg., filtriert noch heiß und läßt stehen. REISET (*a. a. O.*, 425). — 3. Aus trans-$[Pt(NH_3)_2J_2]$ und NH_3. REISET. — Perlglänzende Blätter, die sich an der Luft zu färben scheinen. Das trockne verändert sich nicht bei 120°. Die Lsg. liefert beim Kochen unter NH_3-Entw. trans-$[Pt(NH_3)_2J_2]$. REISET.

			Reiset.	
Pt	198	38.03	37.86	37.80
4N	56	10.91	10.93	
12H	12	2.36		
2J	254	48.70		
$[Pt(NH_3)_4]J_2$	520	100.00		

18. *Doppeljodid. Mit Mercurijodid. Bzw. Jodomercuroat.* $R(HgJ_3)_2$. — 1. Man fällt RCl_2 mit Kaliummercurijodid und trocknet neben H_2SO_4. — 2. Man schüttelt $[Pt(NH_3)_4J_2]J_2$ mit Hg und W. bis zur Entfärbung, kocht längere Zeit mit dem abgeschiedenen HgJ, läßt das Filtrat erkalten und trocknet über H_2SO_4. — Citronengelbe mehrere mm lange schief abgeschnittene, parallel zusammengewachsene und daher gezahnt erscheinende Nadeln. Aeußerst wl. in k. W. Kochen zers. teilweise unter Abscheidung von rotem HgJ_2. Das Filtrat scheidet das unzers. Salz wieder ab (gef. 13.7, ber. 13.87% Hg). Die davon abfiltrierte Fl. setzt auf Zusatz von Kaliummercurijodid noch mehr der Verb. ab. S. M. Jörgensen (*ds. Hand.*, *6. Aufl.*, III, 1214).

			Jörgensen.	
Pt	198	13.87	13.74	13.70
$4NH_3$	68	4.76		
2Hg	400	28.01		
6J	762	53.36	53.38	
$[Pt(NH_3)_4](HgJ_3)_2$	1428	100.00		

19. *Saures Phosphat.* $4RHPO_4,5H_2O$. — H_3PO_4 fällt die Lsg. von RCl_2 nicht. Durch Neutralisieren mit NH_3 wird zuweilen ein Nd. der Verb. 20, *β)* erhalten, zuweilen keiner. In letzterem Falle scheidet dann A. Kristallschuppen ab, die man aus h. W. umkristallisiert und durch Abpressen zwischen Papier trocknet. Farblose oder schwach gelbliche, ziemlich große Tafeln. Völlig luftbeständig. Verliert bei 115° 4 Mol. H_2O (gef. 4.80%, ber. 4.63) ohne sonstige Veränderung. Zll. in sd., zwl. in k. W. $AgNO_3$ fällt gelb. Br fällt beim Eintropfen in die h. Lsg. sogleich hellgelbes schweres kristallinisches $[Pt(NH_3)_4(PO_4)]Br,2H_2O$ (gef. 40.97% Pt, 17.19 Br, 15.21 P_2O_5; ber. 41.50, 16.77, 14.89). Die Mutterlauge scheidet zuerst die Verb. $[Pt(NH_3)_4Br_2]Br_2$ ab (gef. 33.93% Pt, 53.91 Br; ber. 33.78, 54.61), dann gelbe platte Nadeln von $[Pt(NH_3)_4Br_2](H_2PO_4)_2,2H_2O$. P. T. Cleve (*Acta Upsal.* 6, (1866) No. 5, 36).

				Cleve.		
4Pt	792	51.49		51.44	51.44	51.54
16N	224	14.57	14.64			
$2P_2O_5$	284	18.47		18.78	19.47	19.51
62H	62	4.03				
11O	176	11.44				
$4[Pt(NH_3)_4]HPO_4,5H_2O$	1538	100.00				

20. *Doppelphosphate. Mit Ammoniumphosphaten.* *α)* $2RHPO_4,2(NH_4)H_2PO_4,2H_3PO_4,9H_2O(?)$. — Durch Verdunsten der Lsg. von *β)* in h. W. im Wasserbade, bis kein NH_3 mehr fortgeht. Man trocknet über H_2SO_4. — Rechtwinklige Tafeln. Verliert neben H_2SO_4 1.58%, bei 100°, wo es schm., 5.92% an Gew. Weit leichter l. als *β)*. Cleve (*a. a. O.*, 38).

			Cleve.	
	Berechnet		Gefunden	
Pt	25.67	24.97	25.38	
N	10.90			10.65
P_2O_5	36.84	38.28	38.01	

β) $RNH_4PO_4,(NH_4)_3PO_4,4(NH_4)H_2PO_4,H_2O$ (?) — Wurde nur einmal erhalten bei Zusatz von konz. wss. H_3PO_4 und hierauf von überschüssigem NH_3 zu einer konz. Lsg. von RCl_2. — Voluminöse Fällung von mkr. dünnen flachen Nadeln mit quer abgestumpften oder zweiflächig zugespitzten Enden. Schm. bei 100° unter Verlust von NH_3. Verliert neben H_2SO_4 viel NH_3. Sll. in W. unter Entw. von NH_3 zu *α)*. — Enthält (neben H_2SO_4 getrocknet) 19.92% Pt, 16.85 N, 41.85 P_2O_5 (ber. 19.91, 16.90, 42.86). Cleve.

21. *Karbonate.* α) *Normal.* RCO_3,H_2O. — Bildet sich, wenn die wss. Lsg. von $R(OH)_2$ aus der Luft CO_2 anzieht, REISET (*Ann. Chim. Phys.* [3] **11**, (1844) 425), oder wenn man RCl_2 mit wss. K_2CO_3 auf 40° bis 50° erwärmt. PEYRONE (*Ann.* **51**, (1844) 14).

β) *Sauer.* β[1]) $2RCO_3,H_2CO_3$. *Bzw.* $RCO_3,R(HCO_3)_2$. — Die letztere Formel entspricht $[Pt(C_5H_5N)_4]CO_3,[Pt(C_5H_5N)_4](HCO_3)_2$, wie S. G. HEDIN (*Om pyridinens Platinabaser, Dissert., Lund* **1886**, 39) die Pyridin-Verb. schreibt. — Beim Erhitzen der Lsg. von β[2]) — Weiße Kristallmasse von bitterem Geschmack. Fängt bei 200° an, sich zu zers. Löslicher als β[2]) zu einer alkal. Flüssigkeit. REISET (*a. a. O.*, 424).

β[2]) RCO_3,H_2CO_3. *Bzw.* $R(HCO_3)_2$. — Man sättigt die k. konz. Lsg. von $R(OH)_2$ mit CO_2. — Weißes, an den Gefäßwänden haftendes Kristallpulver. Trocknes wird bei 120° nicht zers. Kochen mit W. liefert β[1]). Die Lsg. reagiert selbst bei Ueberschuß von CO_2 alkal. REISET (*a. a. O.*, 425).

			REISET.	
Pt	198	50.86	50.83	50.80
4 N	56	14.50	14.24	
14 H	14	3.60	3.76	
2 C	24	6.18	6.47	
6 O	96	24.76		
$[Pt(NH_3)_4]CO_3,H_2CO_3$	388	100.00		

22. *Oxalate.* α) *Normal.* RC_2O_4. — 1. Man vermischt w. konz. Lsgg. von RCl_2 und $(NH_4)_2C_2O_4$, kühlt ab und reinigt durch Umkristallisieren. CLEVE (*a. a. O.*, 42). — 2. Man kocht helles [α] oder dunkles [β] $CaPt(C_2O_4)_2$ mit NH_3 (im zweiten Falle erfolgt die Rk. schneller und unter B. eines grünlichen Zwischen-Prod.), filtriert vom CaC_2O_4 ab und läßt die Lsg. verdunsten. H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **45**, (1888) 124 [II]). — 3. Man behandelt helles [α] oder dunkles [β] $CaPt(C_2O_4)_2$ mit k. NH_3, läßt im verschlossenen Kolben 4 bis 5 Tage stehen, läßt das überschüssige NH_3 freiwillig verdunsten, zieht mit k. W. aus und läßt die Lsg. verdunsten. SÖDERBAUM. — Nach (1) farblose äußerst feine, buschförmig zu halbkreisförmigen Aggregaten gruppierte Nadeln. CLEVE. Nach (2) und (3) weißes, bisweilen etwas gelbliches kristallinisches Pulver von feinen Nadeln. SÖDERBAUM. Ll. in h., wl. in k. Wasser. CLEVE.

	Berechnet	CLEVE.		SÖDERBAUM.			
		Gefunden					
		nach	(1)	(2, α)	(2, β)	(3, α)	(3, β)
Pt	55.92	55.61		55.48	55.20	56.00	56.10
N	15.98			16.03	16.15	15.80	15.75
H	3.39		3.43				
C	6.78		6.54				

Die Zahl für N ber. von SÖDERBAUM, die übrigen von CLEVE.

β) *Sauer.* β[1]) $R(HC_2O_4)_2$. — Aus RCl_2 und überschüssiger Oxalsäure. — Nach dem Umkristallisieren farblose kurze Nadeln. Ueber H_2SO_4 und bei 100° unverändert. Zwischen 130° und 160° zers. Ll. in h. W., wl. in kaltem. CLEVE (*a. a. O.*, 43).

	Berechnet	CLEVE. Gefunden				
Pt	44.58	44.45	44.72	44.42		
H	3.15				3.11	3.24
C	10.81				10.29	10.60

β^2) $R(HC_2O_4)_2,H_2C_2O_4$ (?). — Beim Versetzen der Lsg. von $[Pt(NH_3)_4(OH)Br](NO_3)_2$ [s. dieses] mit nicht überschüssiger Oxalsäure erhält man unter Entw. von CO_2 citronengelbe Kristalle von wechselnder Zus., aus deren Mutterlauge nach dem Abkühlen beim Verdunsten indigoblaue sechsseitige diamantglänzende Tafeln in sehr geringer Menge, aus der Mutterlauge davon bei weiterem Eindunsten die Verb. — Farblose ziemlich große platte Prismen. Schm. beim Erhitzen. — Gef. 38.29 % Pt, 3.26 H, 13.22 C (ber. 37.06, 3.00, 13.48). CLEVE (*a. a. O.*, 104).

23. *Platooxalat. Bzw. Oxalatoplatoat.* $RPt(C_2O_4)_2$. α) *Wasserfrei.* [Es erscheint fraglich, ob die Verb. in diese Reihe gehört.] α^1) *Helle Modifikation.* — Aus hellem $Na_2Pt(C_2O_4)_2,5H_2O$ und RCl_2. — Schwefelgelbes glitzerndes kristallinisches Pulver. D. 3.51. H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) No. 10, 36 [I]; *Studier öfver platooxalylföreningar, Dissert., Upsala* 1888).

α^2) *Dunkle Modifikation.* — Wie α^1) aus dunklem $Na_2Pt(C_2O_4)_2,4H_2O$. — Dunkelblauer kristallinischer Nd. D. 3.48. SÖDERBAUM (I).

	Berechnet	SÖDERBAUM. Gefunden		Berechnet	SÖDERBAUM. Gefunden
α^1)			α^2)		
N	8.83	9.00	N	8.83	8.67
Pt	61.51	61.33	Pt	61.51	61.22

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — 1. Man versetzt k. Lsg. von $H_2Pt(C_2O_4)_2,2H_2O$ [S. 335] tropfenweise mit k. NH_3 bis zur schwach alkal. Rk., erwärmt gelinde und läßt stehen. SÖDERBAUM (I). — 2. Beim Behandeln von Alkaliplatooxalaten, $X_2Pt(C_2O_4)_2$, in der Kälte mit wenig NH_3. SÖDERBAUM (I). — 3. Man läßt k. NH_3 4 bis 5 Tage auf helles [α] oder dunkles [β] $CaPt(C_2O_4)_2$ im verschlossenen Kolben einwirken, läßt das überschüssige NH_3 freiwillig verdunsten, zieht mit k. W. aus, filtriert die Lsg. von RC_2O_4 [S. 449] ab, zieht mit sd. W. aus, wobei man zuerst eine Lsg. der Verb. (später löst sich cis-$[Pt(NH_3)_2(C_2O_4)]$ [s. dieses]) erhält und reinigt durch Umkristallisieren, bis das Prod. kein helles $[Pt(NH_3)_2(C_2O_4)]$ mehr beigemengt enthält. SÖDERBAUM (II, 125). — Nach (1) und (2) schwarzgrüne kleine kugelförmige Kristallaggregate, SÖDERBAUM (I), nach (3) Pulver dunkler grünlicher feiner mkr. Nadeln. HCl führt glatt in $RPtCl_4$ über. SÖDERBAUM (II).

	Berechnet	SÖDERBAUM. Gefunden nach (1)	(2, α)	(2, β)
N	8.60	8.58	8.87	8.72
Pt	59.75	59.64	59.71	59.99

24. *Acetat.* $R(C_2H_3O_2)_2,H_2O$. — Aus RCl_2 erhält man durch Versetzen mit $AgC_2H_3O_2$ eine farblose Lsg., die nach dem Filtrieren bei starkem Einengen auf dem Wasserbade die Verb. abscheidet. — Farblose wasserklare taflige ziemlich große Kristalle, schiefe vierseitige platte zugespitzte Prismen. Luftbeständig. Verliert das H_2O bei 100°. Sll. in W. — Gef. 49.14 % Pt, 4.24 H (ber. 49.24, 4.48). CLEVE (*a. a. O.*, 39).

25. *Tartrate.* α) *Normal.* $RC_4H_4O_6,H_2O$. — Man mischt h. konz. Lsgg. von RCl_2 und normalem Ammoniumtartrat, läßt einige Zeit stehen und trocknet über H_2SO_4. — Farblose ziemlich große Kristalle, vom Aussehen rhombischer Tafeln. Verliert bei 100° das H_2O (gef. 4.52, ber. 4.17 %). Hinterläßt nach dem Glühen Pt in metallglänzender schwammiger Masse. CLEVE (*a. a. O.*, 41).

	Berechnet	Cleve. Gefunden	
Pt	45.81	45.60	
C	11.11		11.20
H	4.17		4.29

β) *Sauer.* $R(H.C_4H_4O_6)_2$. — Man gibt zu α) nochmals dieselbe Menge Weinsäure, die es enthält, läßt die h. Lsg. abkühlen und trocknet über H_2SO_4. — Voluminöse asbestartige, buschförmig vereinigte Nadeln. Verändert sich bei 100° nicht. Schm. bei stärkerem Erhitzen unter Aufblähen und Hinterlassung von voluminösem glänzenden Platinschwamm. Zll. in h. W. Die in der Wärme gesättigte Lsg. gesteht beim Erkalten. Cleve (*a. a. O.*, 42).

	Berechnet	Cleve. Gefunden		
Pt	35.09	34.71	34.75	
C	17.04			16.84
H	3.90			4.25

26. *Benzoat.* $R(C_6H_5CO_2)_2$. — Man mischt h. konz. Lsgg. von RCl_2 und von normalem Ammoniumbenzoat, läßt abkühlen und trocknet bei 100°. — In den Regenbogenfarben schillernde dünne cholesterinähnliche Tafeln. Färbt sich bei 110° schwach grau, ohne jedoch merklich an Gew. zu verlieren. Zll. in h., zwl. in k. W. — Gef. 38.12 u. 38.74% Pt (ber. 38.96). Cleve (*a. a. O.*, 40).

27. *Pikrat.* $R(C_6H_2(NO_2)_3O)_2$. — 1. Man gibt zur h. Lsg. von Pikrinsäure in sehr verd. A. eine Lsg. von RCl_2 und trocknet über H_2SO_4. Cleve. — 2. Man gibt Natriumpikrat zur Lsg. von $R(OH)_2$. L. Tschugaeff u. W. Chlopin (*Z. anorg. Chem.* **86**, (1914) 254). — Rein citronengelbe stark glänzende dünne Schuppen. Cleve. Gelbe Nadeln. Tschugaeff u. Chlopin. Detoniert heftig beim Erhitzen. Fast unl. in Wasser. Cleve.

				Cleve.		
Pt	27.41	27.12		27.20	26.94	
C	19.95					20.27
H	2.22					2.61
N	19.39		18.52			
O	31.03					
$[Pt(NH_3)_4](C_6H_2(NO_2)_3O)_2$	100.00					

28. *Ferrocyanid-Kaliumferrocyanid. Bzw. Cyanoferroat-Kaliumcyanoferroat.* $R_2Fe(CN)_6,K_2RFe(CN)_6,3H_2O$[?]. — Man gibt zu $[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$-Lsg. überschüssige $K_4Fe(CN)_6$-Lsg., filtriert und trocknet im Exsikkator. — Braunes schweres glitzerndes Kristallpulver, u. Mk. kleine Oktaeder. Wird beim Erhitzen im Glasrohr unter Entw. von NH_3 gelb, dann grün und schwarz unter Entw. von Geruch nach HCN. H. W. zers. zu einem weißen kristallinischen Pulver und einer gelben, mit $FeCl_3$ dunkelblau, mit $FeSO_4$ hellblau ausfallenden Lsg. $FeSO_4$-Lsg. färbt beim Schütteln braun, dann beim Kochen blau. Cleve (*a. a. O.*, 51; *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) Nr. 9, 17, *Fußnote*).

					Cleve.				
K	5.81			6.17					
Pt	44.04	43.45		42.71	43.64				
Fe	8.31	8.58		8.30	8.06				
C	10.68		10.28			11.11	11.39		
N	24.93							25.27	24.93
H	2.67		2.79			2.99			
O	3.56								
$[Pt(NH_3)_4]_2Fe(CN)_6$, $K_2[Pt(NH_3)_4]Fe(CN)_6,3H_2O$	100.00								

29. *Platocyanid. Bzw. Cyanoplatoat.* $RPt(CN)_4$. — 1. Aus $R(OH)_2$-Lsg. mit HCN unter B. von NH_4CN. Reiset (*Compt. rend.* **18**, (1844) 1102; *Ann. Chim. Phys.* [3] **11**, (1844) 426). — 2. Man leitet CN durch eine mäßig

konz. kohlensäurefreie Lsg. von $R(OH)_2$, unterbricht die Rk., wenn die Farbe sich durch teilweise Zers. des Cyans verändert, und trocknet bei 100°. G. B. BUCKTON (*Chem. Soc. Quart. J.* **4**, (1851) 26; *Ann.* **78**, (1851) 329; *J. prakt. Chem.* **53**, (1851) 174). — 3. Man sättigt $H_2Pt(CN)_4$ mit $R(OH)_2$. BUCKTON. — 4. Man gibt $K_2Pt(CN)_4$ zu $R(OH)_2$. BUCKTON. — 5. Am besten versetzt man wss. RCl_2-Lsg. mit KCN und krist. den Nd. einige Male um. BUCKTON. — 6. Man gibt zu einer Lsg. von $[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$ überschüssige $K_4Fe(CN)_6$-Lsg., filtriert und erhitzt die braune Lsg. Dabei scheidet sich unter Entw. von NH_3 eine braungraue geringe flockige Fällung und unmittelbar darauf die Verb. ab. Man wäscht durch Schwemmen mit k. W. und trocknet über H_2SO_4. P. T. CLEVE (*Acta Upsal.* **6**, (1866) No. 5, 51). — 7. Man vermischt konz. alkoh. Lsg. von $Pt(C_2H_5)_2(CN)_4,2H_2O$ mit dem vier- bis fünffachen Vol. Ae., setzt überschüssiges wss. NH_3 hinzu und läßt wenige Tage stehen. C. VON THANN (*Ber. Wien. Akad.* [II] **31**, (1856) 13; *Ann.* **107**, (1858) 320).

Nach (1) weißer kristallinischer Nd. REISET. Nach (2) bis (5) gelblich-weiß, kristallinisch; aus sd. W. Masse von farblosen sehr kleinen Kristallen; u. Mk. häufig in sternförmigen Gruppen angeordnete sechsseitige Tafeln. Meist etwas gelbstichig, da selbst nach dreimaligem Umkristallisieren Spuren des zers. CN hartnäckig haften bleiben. BUCKTON. Nach (6) farblose Prismen. CLEVE. Nach (7) farblose in zierlichen Sternchen gruppierte Kristalle, die in der Mutterlauge einen schönen violettblauen Flächenschiller zeigen. VON THANN. — Entzündet sich beim Erhitzen an der Luft und glimmt wie Zunder fort unter Zurücklassung eines leichten Platinschwamms. Beim Erhitzen im Röhrchen entweicht NH_3. BUCKTON. — Unl. in W., REISET, wl. in k., besser in sd. BUCKTON. Allmählich l. in sd. NH_3; krist. aus der erkaltenden Lsg. ohne Veränderung. REISET. Unzers. l. in KOH; ebenso in HCl (die aus der Lsg. ausgeschiedenen Kristalle zeigen zwar ein etwas verschiedenes Aussehen und sind gelb, haben aber dieselbe Zus.: gef. 69.61 u. 69.37 % Pt, ber. 69.64) [$[Pt(NH_3)_2(CN)_2]$? L.]. Konz. HNO_3 und H_2SO_4 zers.; verd. H_2SO_4 löst unzers. Die Ggw. von (CN) kann durch die gewöhnliche Rk. mit KOH, Fe_2O_3 und HCl nicht gezeigt werden. $AgNO_3$ fällt einen weißen dicken Nd. von $Ag_2Pt(CN)_4$ und liefert ein Filtrat, aus dem beim Verdunsten $R(NO_3)_2$ (gef. 50.19 u. 49.87 % Pt, ber. 50.68) erhalten und durch Ag_2SO_4 die Verb. RSO_4 (gef. 54.22 % Pt, ber. 54.61) gebildet wird. BUCKTON.

	Berechnet von CLEVE.		REISET. nach (1)		BUCKTON. (2)		BUCKTON. (4)	CLEVE. (6)		VON THANN. (7)
Pt	395.76	69.71	68.80	70.08	69.55	69.41	69.34	69.76		68.91
H	12.00	2.11	2.28						2.24	
C	48.00	8.45	8.42						7.95	
N	112.00	19.73	20.16		20.09	20.24				19.09
$[Pt(NH_3)_4]Pt(CN)_4$	567.76	100.00								

30. *Phenylmerkaptid.* $R(S.C_6H_5)_2$. — Hat die Formel $(NH_3)_2 \equiv Pt = (NH_3.SC_6H_5)_2$. — Ist nicht beständig, bildet sich aber zweifellos primär aus Phenylsulfhydrat und $R(OH)_2$ oder mit etwas NH_3 versetztem RCl_2, während allmählich trans-$[Pt(NH_3)_2(S.C_6H_5)_2]$ auskristallisiert. P. KLASON (*J. prakt. Chem.* [2] **67**, (1903) 35).

31. *Phenylthioglykolat.* $R(OCOCH_2SC_6H_5)_2$. — Man kocht $[Pt(OCOCH_2SC_6H_5)_2]$ [s. bei den inneren Komplexsalzen] mit W. unter Zusatz von NH_3 und läßt erkalten. — Farblose oder gelbliche kleine Kristalle. — Gef. 32.66 % Pt, 9.30 N (ber. 32.61, 9.41). L. RAMBERG (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 443).

32. *Rhodanid.* $R(SCN)_2,H_2O$. — Man mischt gesättigte Lsgg. von RCl_2 und NH_4SCN und kühlt ab. — Gelblich-weiße Prismen. Wird etwas über 100° zers. in NH_3, rotes $RPt(SCN)_4$ [Verb. 33.] und trans-$[Pt(NH_3)_2(SCN)_2]$ [s. dieses]. Sll. in W. Die wss. Lsg. entwickelt beim Kochen NH_3 und scheidet

braune mkr. Nadeln von $RPt(SCN)_4$ ab, während trans-$[Pt(NH_3)_2(SCN)_2]$ in Lsg. bleibt und beim Abkühlen in langen gelben Nadeln auskrist. Königswasser gibt ein grünlichweißes kaum l. Pulver, anscheinend $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$. P. T. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) No. 9, 7).

33. *Platorhodanid. Bzw. Rhodanoplatoat.* $RPt(SCN)_4$. — Durch Zers. von KSCN mit $RPtCl_4$. — Fleischfarbener voluminöser Nd. Unl. in W. u. A. L. in verd. HCl. Buckton (*J. Chem. Soc.* **7**, (1854) 39). [S. a. die Angaben unter 32. und beim isomeren trans-$[Pt(NH_3)_2(SCN)_2]$.]

32.	Berechnet	Cleve. Gefunden
Pt	49.48	50.65
S	16.00	16.35

33.		Buckton.
Pt	56.89	56.94
H	1.74	1.89
S	18.39	18.62
C	6.89	6.65
N	16.09	
$[Pt(NH_3)_4]Pt(SCN)_4$	100.00	

34. *Chromat.* $RCrO_4$. — 1. Krist. aus der ammoniakalischen Lsg. von RCr_2O_7. — 2. Man fällt wss. RCl_2 mit K_2CrO_4 und trocknet bei 100°. — Gelbes, kaum l. Pulver von mkr. rechtwinkligen Tafeln. Gibt beim Erhitzen W. und NH_3 ab und hinterläßt Pt und Cr_2O_3. P. T. Cleve (*Acta Upsal.* **6**, (1866) No. 5, 34); Buckton (*Chem. Soc. Quart. J.* **5**, 213; *Ann.* **84**, 278; *J. B.* **1852**, 427).

			Cleve.	
Pt	198	51.76	51.66	51.59
Cr	52.5	13.72	13.16	14.16
$4NH_3,O_4$	132	34.52		
$[Pt(NH_3)_4]CrO_4$	382.5	100.00		

35. *Dichromat.* RCr_2O_7. — Man fällt die Lsg. von RCl_2 mit H_2CrO_4 und trocknet in der Leere. — Dem $PbCrO_4$ ähnlicher Nd., aus h. Lsgg. kleine Würfel. Entwickelt beim Erhitzen neben W. und NH_3 auch freien N, während ein schwarzes Gemenge von Pt und Cr_2O_3 zurückbleibt: $3RCr_2O_7 = 3Pt + 3Cr_2O_3 + 4NH_3 + 12H_2O + 8N$. Wl. in W. Unl. in A. Beim Kochen mit A. und HCl entstehen $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$, $CrCl_3$ und C_2H_4O. Buckton.

				Buckton.	
Pt	198	40.98	40.74	40.08	40.51
2Cr	105	21.76	22.79	22.72	22.26
$4NH_3,O_7$	180	37.26			
$[Pt(NH_3)_4]Cr_2O_7$	483	100.00			

A[2]. *Aminverbindungen.*

Uebersicht: a) Tetrahydrazinplato-Salze, $R = [Pt(N_2H_4)_4]^{\cdot\cdot}$, S. 454. — b) Tetrahydroxylaminplato-Salze, $R = [Pt(NH_2OH)_4]^{\cdot\cdot}$, S. 454. — c) Tetramonoalkylaminplato-Salze, $R = [Pt(C_nH_{2n+1}NH_2)_4]^{\cdot\cdot}$, S. 458. — d) Tetradimethylaminplato-Salze, $R = [Pt((CH_3)_2NH)_4]^{\cdot\cdot}$, S. 463. — e) Tetraanilinplato-Platochlorid, $[Pt(C_6H_5NH_2)_4]PtCl_4$, S. 464. — f) Dialkylendiaminplato-Salze, $R = [Pt(C_nH_{2n}(NH_2)_2)_2]^{\cdot\cdot}$, S. 464. — g) Tetrapyridinplato-Salze, $R = [Pt(C_5H_5N)_4]^{\cdot\cdot}$, S. 467. — h) Tetraalkylcarbylaminplato-Salze, $R = [Pt(C_nH_{2n+1}.NC)_4]^{\cdot\cdot}$, S. 474. — i) Tetraphenylcarbylaminplato-Salze, $R = [Pt(C_6H_5.NC)_4]^{\cdot\cdot}$, S. 475. — k) Tetraaminoacetalplato-Salze, $R = [Pt(NH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2)_4]^{\cdot\cdot}$, S. 477. — l) Tetrathiacetamidplato-Salze, $R = [Pt(CH_3.CS.NH_2)_4]^{\cdot\cdot}$, S. 477. — m) Tetrathioharnstoffplato-Salze, $R = [Pt(CS(NH_2)_2)_4]^{\cdot\cdot}$, S. 477. — n) Tetraalkylthioharnstoffplato-Salze, S. 480. — o) Tetraxanthogenamidplato-Salze, $R = [Pt(NH_2.CS.OC_2H_5)_4]^{\cdot\cdot}$, S. 481.

a) Tetrahydrazinplato-Salze. **$[Pt(N_2H_4)_4]^{..}$ = R.** 1. *Chlorid.* RCl_2. — 1. Man gibt freies Hydrazin zu einer Lsg. von $2(C_3H_7)_3N.HCl,PtCl_4$ in Chloroform. L. Tschugaeff (*Compt. rend.* 159, (1914) 189). Man versetzt die Lsg. von $2(C_3H_7)_3N.HCl,PtCl_4$ (1 g) in überschüssigem Chloroform (10 ccm) mit Hydrazinhydrat (2 bis 2 1/2 ccm), schüttelt, bis der zunächst ausfallende rosarote kristallinische Nd. wieder verschwindet, fällt mit abs. A., wäscht auf dem Filter mit A. und schließlich mit Ae. und trocknet im Exsikkator. L. Tschugaeff u. M. Grigorjeff (*Ber.* 47, (1914) 2451). — 2. Man übergießt 1 g der Verb. $[Pt(C_2H_5.S.C_2H_4.S.C_2H_5)Cl_2]$ mit einigen ccm Hydrazinhydrat, erwärmt sehr vorsichtig durch Eintauchen ins Wasserbad, wobei zunächst völlige Lsg. erfolgt, fügt, wenn dann durch Abscheidung von Dithioaethylenglykoldiaethylaether eine Trübung entsteht, überschüssigen abs. A. hinzu und reibt mit einem Glasstab. Tschugaeff u. Grigorjeff. — Mkr. Nadeln oder Prismen. Das trockne bleibt einige Tage unverändert. Außerordentlich ll. in W.; unl. in A. und Ae. Die wss. Lsg. zers. sich noch schneller als das trockne Salz (auf Zusatz von Alkali sofort) unter Abscheidung von Pt und Entw. von Gas. Aus der frischen Lsg. fällt NaJ einen reichlichen Nd. von RJ_2, K_2PtCl_4 einen fleischroten kristallinischen. Tschugaeff u. Grigorjeff.

		Tschugaeff u. Grigorjeff.			
	Berechnet	Gefunden			
		nach	(1)		(2)
Pt	49.51	49.08			49.79
N	28.42		28.46		
Cl	18.00			18.60	

2. *Jodid.* RJ_2. — Aus RCl_2 in frischer Lsg. und NaJ. — Seidenglänzende Nädelchen. — Gef. 33.96 % Pt, 19.18 N (ber. 33.82, 19.40). Tschugaeff u. Grigorjeff.

b) Tetrahydroxylaminplato-Salze. **$[Pt(NH_2OH)_4]^{..}$ = R.** 1. *Hydroxyd.* $R(OH)_2$. — *Platodioxamminoxydhydrat* nach H. Alexander (*Ueber hydroxylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg* 1887; *Ann.* 246, (1888) 246). *Platodihydroxylaminhydroxyd* nach R. Uhlenhut (*Ann.* 311, (1900) 121; vgl. a. 312, (1900) 235). — Ueber die Konstitution s. A. Werner (*Neuere Anschauungen auf d. Gebiete d. anorg. Chem., 2. Aufl., Braunschweig* 1909, 194). — 1. Man behandelt RCl_2 mit starken Basen. Alexander. — 2. Man läßt unter Erwärmen eine Lsg. von ammoniakalischem Hydroxylaminchlorhydrat auf ziemlich konz. $PtCl_4$-Lsg. wirken, läßt erkalten, filtriert schnell, wäscht mit W. und A., bis die Wasch-Fl. nicht mehr alkal. ist, saugt ab und trocknet. N. Tarugi (*Gazz. chim. ital.* 33, (1903) II, 451). — 3. Man löst die durch Dest. von 20 g Hydroxylaminphosphat gewonnene Menge festes Hydroxylamin in 10 ccm W., filtriert, fügt zu 200 ccm einer 1.5 %ig. Lsg. von H_2PtCl_6, wonach sich sogleich Gasentw. bemerklich macht, kocht, wobei unter Entw. von NO die Fl. völlig entfärbt wird, filtriert, läßt langsam erkalten und trocknet im Exsikkator. Ausbeute (Mittel aus 10 Verss.) aus 200 ccm H_2PtCl_6-Lsg. 1.91 g (ber. 2.10). Bei Anwendung 2 %ig. Pt-Lsg. scheidet sich die Verb. bereits während des Erhitzens ab, bei stärker konz. Lsgg. werden die Ndd. gelb bis braun. Uhlenhut. — 4. Man verd. 2 ccm NH_2OH-Lsg. von 83 % (1.66 g) mit 2 ccm W., gibt zu einer Lsg. von 11 g K_2PtCl_4 in 50 ccm W., filtriert vom zuerst ausgeschiedenen cis-$[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$ (?) ab und läßt längere Zeit stehen [α]. Je mehr Hydroxylamin man anwendet, desto mehr erhält man von der Verb., am meisten, wenn man die K_2PtCl_4-Lsg. so lange mit Hydroxylamin versetzt, bis nichts mehr ausfällt [β]. H. Wolffram (*Ueber aethylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg* 1900, 21).

Nach (1) schleimiger Nd.; in getrocknetem Zustande weißes amorphes geschmackloses Pulver. Alexander. Nach (3) schneeweiße Nadeln. Uhlenhut.

Nach (4) feinpulvriger gelblich-bräunlicher [α] oder rötlichvioletter (mangansalzfarbiger) [β] Nd.; nach dem Trocknen an der Luft blaßrötlich, nach dem Trocknen im Thermostaten bei 80° bräunlichgelb. WOLFFRAM. — Unter 100° teilweise zersetzt. ALEXANDER. Verpufft beim Erhitzen im Glührohr unter Feuererscheinung; wird bis 169° nur schwach dunkel gefärbt, explodiert bei etwa 173°. UHLENHUT. — Unl. in k. und h. W. und in A.; ll. in HCl und HNO_3, in letzterer mit vorübergehend grüner Farbe und unter Entw. roter Dämpfe. Wl. (erst beim Erwärmen) in verd. H_2SO_4, in konz. zers. ALEXANDER. Unl. in W., A. und Ae.; ll. in verd. Mineralsäuren, auch in Essigsäure und Ameisensäure. Verd. HNO_3 löst in der Kälte, zers. in der Wärme völlig. Die Lsg. in HCl reduziert Fehlingsche Lsg. und ebenso $AuCl_3$ schon in der Kälte. Die gut kristallisierenden luft- und lichtbeständigen Salze der Base werden erhalten durch Lösen in den verd. vorher zum Sieden erhitzten Säuren. UHLENHUT.

	Berechnet	ALEXANDER. Gefunden nach (1)		UHLENHUT. nach (3)				
Pt	53.93	54.03	53.76	53.91	54.08	53.81	53.65	53.98
N	15.54	15.41	15.98	15.79	15.72			
H	3.88	4.02						

	Berechnet	TARUGI. Gefunden nach (2)	
Pt	53.99	56.22	53.04
N	15.52	13.32	13.44
Gew.-Verlust	45.98	43.77	46.97

	Berechnet	WOLFFRAM. Gefunden nach (4, α)		(4, β)		
Pt	53.95	54.09	54.06	54.95	54.87	
N	15.55			15.12	15.11	
H	3.915			3.952	4.152	4.163

2. *Nitrat.* $R(NO_3)_2$. — [Formel fehlt im Original.] — Man löst fein verteiltes $R(OH)_2$ in wenig verd. HNO_3. — Farblose glänzende Nadeln. UHLENHUT (*a. a. O.*, 125).

3. *Sulfat.* RSO_4,H_2O. — 1. Man digeriert $R(OH)_2$ mit der ber. Menge H_2SO_4 auf dem Wasserbade, filtriert noch h. von einem geringen schmutziggrünen flockigen Rückstand ab und krist. durch Erkalten aus [α]. Aus der Mutterlauge erhält man durch abs. A. nochmals eine reichliche Fällung [β]. So besser als nach Darst. (3). ALEXANDER (*a. a. O.*, 248). Man löst $R(OH)_2$ in h. verd. H_2SO_4 (auf 1 g $R(OH)_2$ 20 ccm 10%ig. H_2SO_4), filtriert heiß und läßt langsam erkalten. UHLENHUT (*a. a. O.*, 123). — 2. Man versetzt die Lsg. von RCl_2 mit mäßig konz. H_2SO_4 und kühlt gleichzeitig stark ab. ALEXANDER. — 3. Man löst RC_2O_4 in mäßig verd. H_2SO_4 auf dem Wasserbad und versetzt mit abs. Alkohol. ALEXANDER. — Nach (1, α) kurze prismatische schwere Kristalle, nach (1, β) kristallinisches Pulver. Nach (3) feiner kristallinischer Nd. ALEXANDER. Nach (1) große trikline Kristalle. UHLENHUT. Begrenzt von den Basisflächen {001} und {00$\bar{1}$}, den Hemiprismen {110} und {$\bar{1}\bar{1}$0}, {1$\bar{1}$0} und {$\bar{1}$10}; endlich findet sich ein hinteres oberes Hemimakrodoma und eine hintere obere Hemipyramide. (001):(100) = 98° 53′, (110):(100) = 72° 23′, (1$\bar{1}$0):(100) = 73° 30′. Die Auslöschungen liegen in der Basis und den Prismen geneigt gegen die Umrisse, also völlig unsymmetrisch. LUEDECKE bei UHLENHUT. — Verliert zwischen 80° und 90° 3.3 % H_2O (ber. für 1 Mol. 4.01); bräunt sich bei höheren Tempp. unter Beibehaltung der äußeren Kristallform und zers. sich über 100° unter Verpuffung. Swl. in k. W.,

leichter l., doch unter geringer Zers., in h., aus dem es sich beim langsamen Abkühlen in dicken farblosen Prismen abscheidet. ALEXANDER. Swl. in W. Aus verd. H_2SO_4 umkristallisierbar. UHLENHUT. Die neutrale wss. Lsg. zers. sich auf dem Wasserbade zum Teil unter Abscheidung bräunlicher Flocken, bei weiterem Eindampfen unter Abscheidung von Platin. ALEXANDRR.

	Berechnet von		Gefunden						
	ALEXANDER.	UHLENHUT.	ALEXANDER.		UHLENHUT.				
Pt	44.10	44.19	44.33	43.72	43.95	43.87	44.18	43.92	43.59
N	12.71	12.71	12.72		12.78				
H	3.18		3.32						
S	7.26		7.13						
SO_4		21.78			22.74	22.51			

Bei UHLENHUT sind die Zahlen für N und SO_4 verwechselt.

4. *Chlorid.* RCl_2. — 1. Man löst 1 g $R(OH)_2$ in 5 ccm sd. verd. HCl. Ausbeute 0.34 g, aus 1 g in 7.5 bzw. 10 ccm 0.29 bzw. 0.08 g, aus 4 g in 17.5 ccm 1.5 g. UHLENHUT (*a. a. O.*, 124). — 2. Man schüttelt $PtCl_2$ mit viel überschüssigem Hydroxylamin, verreibt die braune bis lichtgraue, lockere, aufschwellende M. von nicht konstanter Zus. in der Kälte mit HCl, nimmt mit W. auf [über den verbleibenden Rückstand vgl. das Original] und fällt mit abs. A. oder durch Einleiten von HCl-Gas. Bei Behandlung mit w. HCl bildet sich trans-$[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$. Aus dem ursprünglichen Filtrat kann durch Einengen bei niederer Temp. und Fällen mit abs. A. ein Prod. von der annähernden Zus. $R(OH)Cl,2H_2O$ [S. 457] abgeschieden werden. ALEXANDER (*a. a. O.*, 257). — 3. Man erwärmt Lsgg. von $2NH_2OH,HCl$ oder $3NH_2OH,2HCl$ mit $PtCl_4$, konz. hinreichend und läßt erkalten. W. LOSSEN (*Ann.* **160**, (1871) 246). Die mit 120 g Hydroxylaminchlorhydrat und mit Alkalikarbonat bis zur bleibenden schwach alkal. Rk. versetzte Lsg. von 60 g $PtCl_4$ wird nach mehrstündigem Stehen völlig entfärbt, während sich zugleich ein unl. rötlichgraues Prod. abscheidet. Dieses löst sich in wenig HCl zu einer blutroten Fl., die sich auf Zusatz von konz. HCl wieder entfärbt und die weißen Nadeln der Verb. abscheidet. Bei Behandlung mit weniger Hydroxylamin bildet sich ein tief braunes amorphes Pulver. ALEXANDER (*a. a. O.*, 258). — 4. Man versetzt 10 %ige Lsg. von K_2PtCl_4 (1 Mol.) mit festen Hydroxylaminchlorhydrat (etwas mehr als 4 Mol.), gibt Alkalikarbonat zu, läßt stehen, bis die Fl. sich entfärbt und einen gelblichgrauen Nd. auszuscheiden beginnt, fällt mit 2 Mol. Alkali aus, löst in der ber. Menge k. verd. HCl, filtriert und schlägt die Verb. durch Einleiten von HCl oder Fällen mit abs. A. nieder. ALEXANDER (*a. a. O.*, 244). — 5. Durch Einw. von überschüssigem NH_2OH auf cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ wird schließlich die Verb. gebildet. F. HOFFMANN (*Hydroxylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg* 1884, 24). [Einzelheiten im Original.]

Nach (1) etwas flache Nadeln, UHLENHUT; nach (2) weiße, ALEXANDER; nach (3) farblose. LOSSEN. Nach (4) farblose dünne verfilzte Nädelchen. Durch abs. A. werden perlmutterglänzende Blättchen gefällt. ALEXANDER. Nach (5) sternförmige Kristalle. HOFFMANN. — Verpufft bei höherer Temp., LOSSEN; bei etwa 110°. ALEXANDER. L. in Wasser. UHLENHUT. Zll. in W.; unl. in Alkohol. LOSSEN. Aeußerst ll. in W. und gewöhnlichem A.; unl. in konz. HCl. ALEXANDER. Alkalien, selbst NH_3, geben einen Nd. von $R(OH)_2$ [S. 454]. HBr liefert lange farblose Nadeln (wohl RBr_2); $Na_2S_2O_3$ einen weißen kristallinischen Nd.; Kaliumoxalat, selbst in ganz verd. Lsg., oder Na_2CO_3 oder Na_2HPO_4 eine feinkristallinische Fällung; K_2CrO_4 einen amorphen rotbraunen Nd.; H_2PtCl_6 fast augenblicklich eine voluminöse Fällung von zarten violetten Nädelchen. ALEXANDER. Die Lsg. reduziert FEHLING'sche Lsg. und $AuCl_3$. $PtCl_4$ fällt blauviolettes $RPtCl_4$. UHLENHUT. $AgNO_3$ kann nicht das gesamte Cl unmittelbar ausfällen. LOSSEN.

			Uhlenhut. (1)			Lossen. (3)	Alexander. (4)			Hoffmann. (5)
Pt	197	49.25	48.51	48.51	49.22	49.86	48.36	48.74	49.19	47.8
4N	56	14	13.60			14.34	13.90	14.21		13.7
4O	64	16								
12H	12	3				3.16	3.24			3.45
2Cl	71	17.75	17.03	16.84	17.08	17.85	17.32	17.47	18.11	
$[Pt(NH_2OH)_4]Cl_2$	400	100.00								

Berechnet von Lossen.

5. *Basische Chloride.* α) $R(OH)Cl,2H_2O$(?). — Ein Prod. von annähernd dieser Zus. wird erhalten, wenn man das Filtrat des aus $PtCl_2$ und viel überschüssigem Hydroxylamin erhaltenen Nd. bei niederer Temp. einengt und mit abs. A. fällt. — Weißes äußerst zartes flockiges Pulver. Zers. sich bei 140° bis 150° unter Verpuffung. Alexander (*a. a. O.*, 257).

β) $2R(OH)_2,RCl_2$. *Bzw.* $R(OH)_2,2R(OH)Cl$(?). *Bruttoformel* $Pt_3N_{10}H_{34}O_{14}Cl_2$. — Man gibt zu 70 g $PtCl_2$ 210 g in wenig W. gel. Hydroxylaminchlorhydrat und die zur Bindung seines Cl nötige Menge festes BaO, wobei sich die M. unter Schäumen und Gasentwicklung ziemlich bedeutend erwärmt, schüttelt häufig, bis ein homogener heller Kristallbrei entstanden ist, gibt diesen auf ein Saugfilter, wäscht mit w. W. bis zum Verschwinden der BaO-Rk. und trocknet. — Lichtgrauer Nd., u. Mk. fast farblose Nädelchen. Aus der Lsg. in HCl kann reichlich RCl_2 erhalten werden. Alexander (*a. a. O.*, 260).

		Alexander.		
Pt	55.41	56.23	56.90	56.93
N	13.31	14.21		
H	3.23	3.92		
O	21.30			
Cl	6.75	7.08	7.24	
$Pt_3N_{10}H_{34}O_{14}Cl_2$	100.00			

6. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. — 1. Fällt auf Zusatz von K_2PtCl_4 oder H_2PtCl_6 selbst aus ganz verd. Lsgg. von RCl_2 aus. Alexander (*a. a. O.*, 250). — 2. Man versetzt überschüssige RCl_2-Lsg. mit $PtCl_4$. Uhlenhut (*a. a. O.*, 126). — Violette Nädelchen. Alexander. Blaue Nadeln. Uhlenhut. Verpufft heftig über 100°. Unl. in k. W. und A.; swl. in h. W.; zll. in HCl beim Erwärmen zu einer gelben Fl.; l. in HNO_3 unter Entw. roter Dämpfe mit vorübergehend grüner Farbe. NH_2OH führt leicht in RCl_2 über. NH_3-Zugabe bringt in der Suspension der Verb. in W. ihre Nadeln zum Verschwinden und ruft gleich darauf eine weiße Fällung hervor, indem wohl erst RCl_2 gebildet und aus diesem durch überschüssiges NH_3 die freie Base niedergeschlagen wird. [Gleichungen im Original.] Die gelbe Lsg. in HCl scheidet beim Einengen auf dem Wasserbade das isomere trans-$[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$ [s. dieses] aus. Alexander.

	Berechnet	Alexander. Gefunden nach (1)		Uhlenhut. (2)	
Pt	58.64	58.84	58.80	57.93	58.45
N	8.42	8.37		8.47	
Cl	21.43	21.23	21.24		

7. *Bromid.* RBr_2 (?). — Entsteht wohl bei der Einw. von HBr auf RCl_2 in langen farblosen Nadeln. Alexander (*a. a. O.*, 245).

8. *Phosphat.* $R_3(PO_4)_2,3H_2O$. — Man fällt wss. RCl_2 mit Na_2HPO_4. — Feinkristallinischer Nd. Alexander (*a. a. O.*, 249).

9. *Oxalat.* RC_2O_4. — 1. Aus RCl_2 durch $K_2C_2O_4$. — 2. Man läßt die Lsg. von RCl_2 und $H_2C_2O_4$ einige Zeit an einem kühlen Ort stehen. — Nach (1) blendend weiße Nädelchen; nach (2) lange bisweilen sternförmig gruppierte Nadeln. Unl. in überschüssiger $H_2C_2O_4$. Verd. H_2SO_4 liefert das Sulfat [s. S. 455]. Alexander (*a. a. O.*, 247).

8.	Berechnet		Alexander. Gefunden		
Pt	46.97	46.75		46.44	
N	13.53		13.45		
P_2O_5	11.44	11.11	11.57		11.29

9.	Berechnet	Alexander. Gefunden
Pt	46.90	46.81
N	13.51	13.74
H	2.89	3.15
C	5.79	5.99

c) Tetramonoalkylaminplato-Salze. **[Pt(C$_n$H$_{2n+1}$NH$_2$)$_4$]''-Verbindungen.** c[1]) *Tetramethylaminplato-Salze.* **[Pt(CH$_3$NH$_2$)$_4$]'' = R.** 1. *Chlorid.* RCl$_2$(?). — Scheint nicht darstellbar zu sein. Man erhält stets das Platochlorid. S. M. Jörgensen (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 531). — Versetzt man eine Lsg. von 0.5 g K$_2$PtCl$_4$ in 10 ccm W. mit einem großen Ueberschuß von Methylamin und digeriert im bedeckten Kolben auf dem Wasserbade, so ist in der erhaltenen Lsg. das gesamte Pt als RCl$_2$ vorhanden und bleibt auch darin, ohne von selbst das PtCl$_4$-Salz abzuscheiden. L. Tschugaeff (*Ber.* **40**, (1907) 177). — Man erwärmt RPtCl$_4$ im zugeschm. Gefäß auf dem Wasserbad mit überschüssigem Methylamin, filtriert von dem geringen schwarzen Rückstand ab, dampft die Lsg. zur Sirupkonsistenz ein, preßt zwischen Papier ab und reinigt durch wiederholtes Umkristallisieren, zunächst aus W. und schließlich aus A. — Kristalle. Entwickelt bei 160° Methylamin und gibt dann beim Wiederauflösen ein zweites etwas schwerer l. Salz. Sll. in Wasser. A. Wurtz (*Ann. Chim. Phys.* [3] **30**, (1850) 463; *Ann.* **76**, (1850) 323).

	Berechnet		Wurtz. Gefunden	
Pt	50.28	50.00		
C	12.28		12.28	12.36
H	5.09		5.00	5.22

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* RPtCl$_4$. — Vgl. hierzu die bei [Pt(CH$_3$NH$_2$)$_2$Cl$_2$] gebrachten Angaben von Wurtz. — 1. Man verdampft aus der Lsg. von RCl$_2$ das überschüssige Methylamin oder stumpft es durch Zusatz von Säure ab und versetzt mit K$_2$PtCl$_4$. Tschugaeff. — 2. Man behandelt K$_2$PtCl$_4$, am besten festes, mit wss. Methylamin, wäscht mit k. W. und krist. aus ganz verd. HCl um. Jörgensen (*a. a. O.*, 530). — Graugrüne dünne Nadeln mit deutlichem Dichroismus (parallel rötlich gelb, fast farblos; senkrecht dunkelgrün). Jörgensen.

c[2]) *Tetraaethylaminplato-Salze.* **[Pt(C$_2$H$_5$NH$_2$)$_4$]'' = R.** *Uebersicht*: 1. Nitrat, S. 459. — 2. Sulfat, S. 459. — 3. Chlorid, S. 459. — 4. Platochlorid, S. 461. — 5. Trichloroamminplatoate, S. 462. — 6. Bromid, S. 462. — 7. Oxalat, S. 462.

1. *Nitrat.* R(NO$_3$)$_2$. — Man gibt zu weißem (α) oder rotem (β) RCl$_2$ oder RCl$_2$,2H$_2$O in sd. Lsgg. festes reines AgNO$_3$ in äq. Menge, filtriert nach einigem Kochen vom AgCl ab und läßt kristallisieren. — Nach (α) feine farblose Nädelchen, nach (β) blaßrötliche etwas gröbere säulenförmige Kristalle; durch einmaliges Umkristallisieren aus W. in charakteristischer Ausbildung, von bläulicher Oberflächenfarbe und außerordentlich deutlichem Dichroismus (von den parallel zur Längsrichtung polarisierten Strahlen werden nur citronengelbe, von den senkrecht dazu polarisierten nur zinnoberrote durchgelassen). H. Wolffram (*Ueber aethylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg* **1900**, 48). Tetragonal? Gedeutete Formen {100}, {110}, {001}. Spaltbar parallel {001}. Optisch positiv, anscheinend einachsig. Rot. Starker Pleochroismus: parallel c blutrot, senkrecht c citronengelb, ω durch Messung der Minimalablenkung mittels des Winkels (110):(010) für mittlere Wellenlängen = 1.6808 gef. ((110):(010) = 45° gesetzt). Bläuliche Metallfarbe, senkrecht zu c polarisiert. A. Johnsen (*N. Jahrb. Miner.* **1907** I, 98). Aus der Lsg. des Prod. in rotem RCl$_2$ (β) wird dieses wieder durch HCl ausgefällt. Wolffram.

		Wolffram.					
		(α)			(β)		
Pt	39.07	38.90		38.81	38.78		38.85
C	19.24	19.08			19.02		
H	5.61			5.764			5.705
N	16.84		16.77			16.69	
O	19.24						
$[Pt(C_2H_5NH_2)_4](NO_3)_2$	100.00						

2. *Sulfat.* RSO_4. — Man gibt zu weißem (α) oder rotem (β) RCl_2 oder $RCl_2,2H_2O$ in sd. Lsgg. Ag_2SO_4 in aeq. Menge, erhitzt kurze Zeit weiter, filtriert nach dem Erkalten von AgCl ab, dampft das Filtrat stark ein und fällt den Rest mit abs. A. aus. Wolffram (*Dissert.*, 43). Ebenso verfuhr schon A. Wurtz (*Ann. Chim. Phys.* [3] **30**, (1850) 487; *Ann.* **76**, (1850) 332), der jedoch nach dem Verdunsten den Rückstand zur Reinigung nochmals in W. löste und erst dann mit abs. A. fällte. — Farblose feine Kriställchen. Wolffram. Weißer Niederschlag. Wurtz. HCl wirkt auf die Verb. nach (α) augenscheinlich nicht ein, während sie die nach (β) in festem Zustand sofort rot färbt und in Lsg. als rotes RCl_2 fällt (gef. 40.27 bzw. 40.18 % Pt, ber. für RCl_2 40.456). Versetzt man die wss. Lsgg. nach (α) oder (β) mit der ber. Menge $BaCl_2$, so werden beim Einengen der Filtrate die beiden Ausgangschloride wieder gewonnen. Wolffram.

		Wolffram.						Wurtz.
		(α)			(β)			
Pt	41.40	41.31		41.15	41.18		41.01	41.40
C	20.38		20.23			20.11		20.12
N	11.90	11.73			12.04			
H	5.964			6.127			6.214	6.04
SO_4	20.38		20.17			20.09		
$[Pt(C_2H_5NH_2)_4]SO_4$	100.024							

3. *Chlorid.* RCl_2. α) *Weißes Isomeres* [?]. α[1]) *Wasserfrei.* — Ganz ähnliche Ergebnisse wie mit Methylamin [s. $[Pt(CH_3NH_2)_4]Cl_2$ (S. 458)] werden auch mit Aethylamin erhalten. L. Tschugaeff (*Ber.* **40**, (1907) 177). — 1. Durch vorsichtiges Einengen des Filtrats des Nd. von cis-$[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$ und $RPtCl_4$, den man durch Behandlung von K_2PtCl_4 mit überschüssigem Aethylamin in der Kälte erhält. Wolffram (*Dissert.*, 30). — 2. Man löst die ber. Menge K_2PtCl_4 (am besten nicht mehr als 10 g auf einmal) in der fünffachen Menge W., filtriert, erhitzt zum Kochen, gibt einen geringen Ueberschuß über die nach $K_2PtCl_4 + 4C_2H_5NH_2 = [Pt(C_2H_5NH_2)_4]Cl_2 + 2KCl$ ber. Menge 33%ig. Aethylamin-Lsg. hinzu und kocht noch 1 bis 2 Minuten weiter. Hierbei bildet sich schwarzes explosives, zwischen 160° und 180° lebhaft verpuffendes, in W., verd. Säuren und konz. HCl unl., durch konz. HNO_3 und H_2SO_4 sich zersetzendes Pulver der wohl nicht ganz konstanten Zus. $PtN,Cl.Pt.C_2H_5NH_2.HCl$ (gef. 74.52, 75.26, 75.95 u. 75.54 % Pt, 4.336 u. 5.832 N, 12.93 u. 13.75 Cl, 4.298 u. 4.671 C, 1.746 u. 1.412 H; ber. 74.86, 5.37, 13.63, 4.61, 1.54), das schon von Wurtz beobachtet, von Jörgensen für Platinnitrid gehalten wurde. Die Menge dieses Pulvers entspricht nicht mehr als 1/5 des vorhandenen Pt, bei Verarbeitung von mehr als 10 g auf einmal bis 1/4 und selbst bis 1/3. [Ueber die B. dieses Pulvers s. a. Darst. (5).] Man filtriert die noch h. Lsg. von dem Pulver ab und läßt erkalten. Durch allmähliches Einengen erhält man eine Ausbeute bis 75 % der Theorie. Wolffram (*Dissert.*, 32). — 3. Man löst trans-$[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$ durch längeres Digerieren in wss. Aethylamin und krist. durch Eindampfen aus. Wolffram (*Dissert.*, 36). — 4. Wird leicht rein erhalten beim Erwärmen von cis-$[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$ mit wss. Aethylamin und Verdunsten der Lsg. S. M. Jörgensen (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 520). — 5. Man erwärmt cis-$[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$ oder $RPtCl_4$ mit überschüssigem wss. Aethylamin. Auch dabei (besonders im letzteren Falle) entsteht das bei Darst. (2) erwähnte schwarze Pulver, das die Ausbeute erheblich beeinträchtigt. Wolffram (*Dissert.*, 30). — 6. Man erwärmt das bei der Darst. von cis-$[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$ erhaltene Gemisch von cis-$[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$ mit $RPtCl_4$, oder das letztere allein lange mit wss. Aethylamin, filtriert von

einem schwarzen Pulver (Platininitrid? [s. dieses und bei Darst. 2.] ab, dampft ein und krist. um. JÖRGENSEN. — Farblos, kristallinisch. Nahezu isometrische Kriställchen. WOLFFRAM (*Dissert.*, 34). Rhombisch. a : b : c = 0.91472 : 1 : 0.69084. {110}. {111}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *84° 53′, (111) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = *88° 41′, (111) : (1$\bar{1}$1) = *56° 29′. Habitus gestreckt nach c [Abbildung im Original]. c = negative spitze Bisektrix. Optische Achsenebene parallel {010}, Achsenwinkel nicht sehr groß. A. JOHNSEN (*N. Jahrb. Miner.* 1907 I, 97). Sll. in W., 1 T. in etwa 5 T.; krist. beim Einengen aus. In h. W. noch weit mehr l.; fällt beim Erkalten zum größten Teil wieder aus. WOLFFRAM (*Dissert.*, 34). Die Gefrierpunktserniedrigungen betragen für 3.731 und 6.250%ig. Lsgg. 0.370° und 0.570°, woraus das Mol.-Gew. 454 und 493 folgt (ber. 445.8). J. PETERSEN (*Z. physik. Chem.* **10**, (1892) 581).

		WOLFFRAM.					
		nach		(2)			(3)
Pt	43.732	43.56		43.705		43.64	43.48
C	21.525		21.39		21.44		
N	12.556	12.44					
H	6.277	6.304		6.401			
Cl	15.919		15.87		15.74		
$[Pt(C_2H_5NH_2)_4]Cl_2$	100.009						

α^2) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Man erhitzt $RPtCl_4$ mit überschüssigem Aethylamin im zugeschm. Gefäß auf dem Wasserbade, filtriert von dem bisweilen ungel. bleibenden schwarzen beim Erhitzen detonierenden Rückstand ab und läßt verdunsten. — Farblose prismatische Kristalle. Zll. in W., wl. in Alkohol. WURTZ.

	Berechnet	WURTZ. Gefunden					
Pt	40.72			40.2	40.2	40.3	
C	19.82	20.2	20.1				
H	6.61	7.3	7.0				
Cl	14.66						14.4

β) *Rotes Isomeres* [?]. β^1) *Wasserfrei.* — Man erhitzt β^2) auf 70° bis 80°. — Gelb- bis orangerot. Von derselben Kristallform wie β^2). Nimmt an der Luft 2 Mol. H_2O auf. WOLFFRAM (*Dissert.*, 39).

		WOLFFRAM.				
Pt	43.723	43.35		43.57		43.65
C	21.525		21.29		21.38	
N	12.556	12.36		12.42		
H	6.277	6.049		6.302		
Cl	15.919		15.74		15.81	
$[Pt(C_2H_5NH_2)_4]Cl_2$	100.000					

β^2) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Bildet sich bei der Darst. von trans-$[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$ durch Abdampfen von RCl_2 mit mäßig konz. HCl, doch nicht regelmäßig und nur in geringer Menge. Etwas bessere Ergebnisse erhält man, wenn man weißes RCl_2 in verd. sd. HCl löst, die Lsg. langsam auf einem möglichst großen Uhrglas auf dem Wasserbade eindampft und den Rückstand mehrmals mit W. und einigen Tropfen konz. HCl aufnimmt. Wenngleich auch hier vorwiegend trans-$[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$ entsteht, so erhält man doch wenigstens Ausbeuten von 10% bis 15% der roten Verb. Weder Luft noch O übt einen günstigen Einfluß auf die B. der Verb. aus. Beim Einleiten von trocknem HCl-Gas in die erhitzte wss. Lsg. von RCl_2 bildet sich die rote Verb. nur ganz vorübergehend. Die besten Ergebnisse gibt H_2O_2. Man zerreibt weißes RCl_2 fein, übergießt im Becherglas mit der knapp überdeckenden Menge H_2O_2, versetzt mit einigen Tropfen HCl, bedeckt und läßt unter öfterem Umrühren etwa 6 Stunden stehen, wobei die Umwandlung quantitativ erfolgt. Aus der überstehenden Fl. kann man durch langsames Verdunsten noch eine kleine Menge der Verb. gewinnen. Erwärmen und zu große Verd. wirken schädlich: So erhält man, wenn man festes weißes RCl_2 mit verd. HCl und H_2O_2-Lsg. erwärmt, bis alles gelöst ist, 5 bis 10 Minuten kocht und erkalten läßt oder auf großem Uhrglas abdampft, nur bis 40% Ausbeute. Ebenfalls nicht sehr günstig ist die folgende Vorschrift: Man übergießt RCl_2 mit H_2O_2, sodaß es

davon bedeckt ist, gibt einige Tropfen bis höchstens $^1/_2$ ccm konz. HCl hinzu, wobei die Umwandlung in die rote Verb. schon in der Kälte beginnt, und erwärmt nur so lange über kleiner Flamme, bis scheinbar die Umwandlung quantitativ ist. Jedoch finden sich so doch noch Beimengungen von nicht umgewandeltem Salz. Ist erst nach mindestens einmaligem Umkristallisieren analysenrein. — Rot. Wird aus der wss. Lsg. durch einige Tropfen HCl und Reiben der Gefäßwandungen mit einem Glasstabe als äußerst voluminöser Nd. von feinen Nädelchen gefällt, die deutlich die Farben rot und stahlblau erkennen lassen. Aus der Lsg. in h. W. bei ganz langsamem Erkalten büschelförmige nicht ganz so rote Aggregate etwas größerer Kristalle. Einmal wurden aus ganz verd. Lsg., die lange gestanden hatte, einige bis 3 cm lange ganz feine dünne prismatische Nadeln erhalten. WOLFFRAM (*Dissert.*, 37). U. Mk. säulenförmige Nädelchen mit stahlblauer Oberflächenfarbe (Farbe des reflektierten Lichts), von charakteristischem Dichroismus: von den parallel der Längsrichtung polarisierten Strahlen werden nur die gelben, von den senkrecht dazu polarisierten nur die roten durchgelassen. JOHNSEN bei WOLFFRAM. Das lufttrockene ist völlig beständig. Verliert bei 60° sowie im Exsikkator (besonders im Vakuumexsikkator) unter Beibehaltung der Kristallform 2 Mol. H_2O, wobei die purpurrote Farbe in eine intensiv gelbrote bis orangegelbe übergeht. An der Luft werden die 2 Mol. H_2O wieder schnell unter Rückbildung der roten Farbe aufgenommen. Schm. bei 178° bis 179°; wird zwischen 200° bis 205° unter Pt-Abscheidung zers. L. in etwa 40 T. k. und 20 T. h. W. Zwl. in k. abs. A., besser l. in h.; bleibt nach Verdunsten des A. unverändert zurück. Fast unl. in verd. HCl. HNO_3 und konz. H_2SO_4 zers. unter Abscheidung von Pt. Die Lsg. gibt mit K_2PtCl_4-Lsg. einen rosenroten voluminösen Nd. von $RPtCl_4$. WOLFFRAM.

					WOLFFRAM.					
Pt	40.456	39.97	40.25		40.14		40.37		40.20	40.41
C	19.917			19.54		19.66		19.78		
N	11.618		11.72		11.42		11.48			
Cl	14.730	14.49		14.55		14.67				
H	6.639				6.594		6.645		6.713	
O	6.640									
$RCl_2,2H_2O$	100.000									
H_2O	7.469	6.97	7.12		7.51		7.04		7.28	7.49

[Auf diese Verb. passen die Analysenzahlen (gef. 40.97, ber. 40.76 % Pt) des rehbraunen amorphen Pulvers, das CH. GORDON (*Ber.* 3, (1870) 175) durch Einw. von Aethylamin auf $PtCl_2$ erhielt, und dem er die Formel $RPtCl_4$ erteilte.]

4. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. — Vgl. hierzu die bei $[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$ gebrachten Angaben von WURTZ. — 1. Man läßt überschüssiges Aethylamin auf K_2PtCl_4 einwirken und krist. zur Reinigung von gewöhnlich beigemengtem cis-$[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$ aus verd. HCl um. WOLFFRAM (*Dissert.*, 29). — 2. Man versetzt eine verd. mit HCl angesäuerte Lsg. von RCl_2 [oder das Filtrat von dessen erster Fällung, WOLFFRAM (*Dissert.*, 29)] mit K_2PtCl_4 und trocknet bei 100°. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 521). — 3. Man fällt die Lsg. von rotem RCl_2 durch K_2PtCl_4-Lsg. WOLFFRAM (*Dissert.*, 42). — 4. Man löst trans-$[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$ durch Digerieren in wss. Aethylamin und gibt K_2PtCl_4 zu. WOLFFRAM (*Dissert.*, 36). — 5. Bildet sich auch bei der Darst. von cis-$[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$. [S. dieses.] JÖRGENSEN. — Nach (2) voluminöse M. feiner rosenroter Nadeln; aus h. verd. HCl etwas dunkler rote lange Nadeln mit schwachem Dichroismus: parallel grünlichgelb, fast farblos; senkrecht rosenrot. JÖRGENSEN; WOLFFRAM (*Dissert.*, 29). Nach (3) rosenroter sehr voluminöser Nd. WOLFFRAM (*Dissert.*, 42). Hellrosafarbiger kristallinischer Nd. TSCHUGAEFF (*Ber.* **40**, (1907) 177). Bei 100° unverändert. JÖRGENSEN. Unl. in k. W. und A., JÖRGENSEN, in k. W. und abs. A.; ll. in ganz verd. HCl. WOLFFRAM (*Dissert.*, 29).

	Jörgensen.		Wolffram.				
	Berechnet nach	(2)	Gefunden (2)		(3)		(4)
Pt	54.78	54.68	54.58	54.73	54.42	54.55	54.72
Cl	19.95	19.94					

5. *Trichloroamminplatoate.* $R[PtACl_3]_2$, *wo* $A = NH_3$, *Amin oder Pyridin.* α) $A =$ *Ammoniak.* $R[Pt(NH_3)Cl_3]_2$. — Man mischt h. konz. Lsgg. von $[Pt(NH_3)Cl_3]K,H_2O$ (2 Mol.) und RCl_2 (1 Mol.) und krist. wiederholt aus W. um. — Stark pleochroitische (gelb, wenn die am stärksten ausgebildete Fläche des Prismas parallel mit dem Hauptschnitt des Nicol steht, orangerot in einer zur vorigen senkrechten Stellung) trimetrische Prismen. An der Luft unveränderlich. H_2PtCl_6 oder Na_2PtCl_6 gibt $[Pt(C_2H_5NH_2)_4Cl_2]PtCl_4$. K_2PtCl_4 liefert dagegen $RPtCl_4$, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ einen gelben kristallinischen Nd. von $[Pt(NH_3)_4][Pt(NH_3)Cl_3]_2$, $[Pt(C_5H_5N)_4]Cl_2$ durch doppelte Umsetzung $[Pt(C_5H_5N)_4][Pt(NH_3)Cl_3]_2$ und RCl_2. — Gef. 57.49 % Pt, 20.90 Cl (ber. 57.77, 21.03). A. Cossa (*Gazz. chim. ital.* **22**, (1892) II, 626; *Z. anorg. Chem.* **2**, (1892) 187).

β) $A =$ *Aethylamin.* $R[Pt(C_2H_5NH_2)Cl_3]_2$ [?]. — Konnte krist. nicht erhalten werden. Cossa (*a. a. O.*, 183).

γ) $A =$ *Pyridin.* $R[Pt(C_5H_5N)Cl_3]_2$. — Man gibt zu einer sd. Lsg. von 10 g K_2PtCl_4 in 120 ccm W. 1.9 g reines Pyridin, läßt langsam abkühlen, filtriert nach vollständiger Absorption des Pyridins (2 Stdn.), gibt zum Filtrat überschüssige konz. RCl_2-Lsg., filtriert und läßt auskristallisieren. Ausbeute 2.7 g. — Dunkelgelbe kleine in Häufchen gruppierte Prismen. Wl. in W. bei gewöhnlicher Temp., sll. in der Wärme. $[Pt(C_5H_5N)_4]Cl_2$ bzw. K_2PtCl_4 fällen aus der wss. Lsg. $[Pt(C_5H_5N)_4][Pt(C_5H_5N)Cl_3]_2$ bzw. $RPtCl_4$, während RCl_2 bzw. $[Pt(C_5H_5N)Cl_3]K$ in Lsg. bleiben. — Gef. 51.43 % Pt, 18.66 Cl (ber. 51.46, 18.72). Cossa (*a. a. O.*, 192).

6. *Bromid.* RBr_2. — Man gibt HBr oder KBr-Lsg. zur Lsg. von rotem $RCl_2,2H_2O$ oder von RSO_4. — Dunkelgrüner kristallinischer Nd. von säulenförmigen, anscheinend zweiachsigen Kristallen (α). Wolffram (*Dissert.*, 49). Monoklin. a : b : c = 1.18858 : 1 : 0.95550. β = 66° 21′. {001}, {$\bar{1}$01}, {110}. (001) : (110) = *74° 15′, (110) : ($\bar{1}$10) = *85° 8′, ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10) = *74° 11½′, ($\bar{1}$01) : (001) = 46° 57′. Habitus gestreckt parallel c. Spaltbar nach {001}. Optische Achsenebene parallel {010}, spitze Bisektrix scheinbar parallel c; Dispersion $\varrho < v$. Pleochroismus: parallel c feuerrot, parallel b citronengelb, senkrecht auf c und b orangegelb. A. Johnsen (*N. Jahrb. Miner.* **1907** I, 97). Die Kristalle verlieren an der Luft und im Exsikkator ihren Glanz und werden unansehnlich. Geht an der Luft und selbst in der Mutterlauge äußerst leicht in eine rote Modifikation (β) über. — Gef. nach (α) 35.84 u. 35.91 %, nach (β) 36.12 u. 35.95 % Pt (ber. 36.449). Wolffram.

7. *Oxalat.* RC_2O_4. — Man gibt zu weißem (α) oder rotem (β) RCl_2 oder $RCl_2,2H_2O$ in sd. Lsgg. festes $Ag_2C_2O_4$ in aeq. Mengen, kocht kurze Zeit weiter, filtriert und engt ein. — Kristallinisch. Wolffram (*Dissert.*, 46). U. Mk. (nach (α) und (β)) annähernd isometrisch, zweiachsig und ziemlich stark doppelbrechend. Johnsen bei Wolffram. HCl wirkt auf das Prod. nach (α) augenscheinlich nicht ein, während sie das nach (β) erhaltene allmählich rot färbt und in Lsg. als rotes RCl_2 (gef. 40.29 bzw. 40.11 % Pt, ber. 40.456) fällt. Aus den Verbb. entstehen durch Fällung mit $CaCl_2$ und Eindampfen nach dem Filtrieren wieder die (α) und (β) entsprechenden Ausgangs-Prodd. Wolffram.

		WOLFFRAM.					
			(α)			(β)	
Pt	42.11	41.91		41.79	42.04		41.88
N	12.10		11.85			11.72	
H	6.047		6.221			6.153	
C	25.92	25.78			25.67		
O	13.82						
$[Pt(C_2H_5NH_2)_4]C_2O_4$	99.997						
C_2O_4	16.85	16.69			16.74		

c[3]) *Tetrapropylaminplato-Salze.* $[Pt(C_3H_7NH_2)_4]^{\cdot\cdot} = R$. 1. *Chlorid.* RCl_2. — Man kocht cis-$[Pt(C_3H_7NH_2)_2Cl_2]$ mit wss. Propylamin zur farblosen Fl. und läßt erkalten. — Farblose vier- oder sechsseitige, gewöhnlich in einem flachen Doma endigende Prismen. Verliert bei etwa 110° langsam Propylamin unter Gelbfärbung. Die Rk. scheint nicht glatt zu verlaufen. [Analysen fehlen.] S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 534).

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. — Man filtriert die lauwarme Lsg. von RCl_2 in K_2PtCl_4. — Blaßroter kristallinischer Nd. von auch u. Mk. undeutlichen Rosetten feiner Nadeln. Aus h. verd. HCl rosenrote glänzende Nadeln, deren Reflex einen Stich ins Chamoisfarbige zeigt. Deutlicher Dichroismus (parallel äußerst schwach grünlichgelb, fast farblos, senkrecht chamoisrot). — Gef. 58.65 [im Original 50.65] % Pt, 18.41 Cl (ber. 58.78, 18.49). JÖRGENSEN.

c[4]) *Tetrabutylaminplato-Salze.* $[Pt(C_4H_9NH_2)_4]^{\cdot\cdot} = R$. c[4, a]) *Mit Normal-Butylamin.* 1. *Chlorid.* RCl_2. — Man digeriert $RPtCl_4$ mit überschüssigem Butylamin. — Gef. 36.5% Pt (ber. 37.3). CH. GORDON (*Ber.* **3**, (1870) 176).

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. — Man versetzt K_2PtCl_4-Lsg. mit überschüssigem Butylamin, verdampft dessen Ueberschuß und versetzt mit K_2PtCl_4. L. TSCHUGAEFF (*Ber.* **40**, (1907) 177). — Grünlichgrauer undeutlich kristallinischer Niederschlag. TSCHUGAEFF. Grünes Pulver. [Weitere Angaben fehlen.] GORDON.

c[4, b]) *Mit Iso-Butylamin. Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. — Wie die Verb. mit Normal-Butylamin. TSCHUGAEFF.

c[5]) *Tetraamylaminplato-Salz.* $[Pt(C_5H_{11}NH_2)_4]^{\cdot\cdot}$-Verb. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. — Wie die Verb. mit Normal-Butylamin. TSCHUGAEFF.

d) Tetradimethylaminplato-Salze. $[Pt((CH_3)_2NH)_4]^{\cdot\cdot} = R$. 1. *Chlorid.* RCl_2. — Cis-$[Pt((CH_3)_2NH)_2Cl_2]$ löst sich in k. wss. Dimethylamin langsam aber vollständig zu der Verb. auf. — Man erwärmt 1 g cis-$[Pt((CH_3)_2NH)_2Cl_2]$ mit 10 ccm 30%ig. Dimethylamin im verschlossenen Rohr (in W. von 50° bis 60°) unter zeitweiligem Schütteln einige Stunden lang, läßt die farblose Lsg. erkalten und verdunstet im Zug. — Wulstige Kristallmasse. Ll. in W. Die Lsg. scheidet nach Ansäuern mit HCl sofort und anscheinend vollständig $RPtCl_4$ aus. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 382).

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. — Man läßt 3 g cis-$[Pt((CH_3)_2NH)_2Cl_2]$ mit 15 g 30%ig. wss. Dimethylamin und 8 ccm W. in verschlossener Flasche in der Kälte unter häufigem Schütteln einige Wochen stehen, verdunstet die farblose Fl. im Zug, löst die wulstige Kristallmasse in 33.85 g W. zu einer 10% ig. Lsg., fällt 10 ccm der Lsg., nach deutlicher Ansäuerung mit einigen Tropfen n. HCl, mit 10 ccm 10%ig. K_2PtCl_4-Lsg.,

wäscht mit W. und A. und trocknet an der Luft. — Hellschokoladenfarbiger Nd.; u. Mk. kleine, ganz schmal andreaskreuzähnliche, jedenfalls an beiden Enden geklüftete Kristalle. Verliert neben H_2SO_4 oder bei 97° nur Spuren an Gewicht. — Gef. 54.82% Pt, 19.92 Cl (ber. 54.78, 19.94). JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 383).

e) Tetraanilinplato-Salz. **$[Pt(C_6H_5NH_2)_4]^{\cdot\cdot}$-Verb.** *Chlorid.* RCl_2. — Rosafarbig. [Weitere Angaben fehlen.] RAEWSKI (*Compt. rend.* **26**, (1848) 424).

f) Dialkylendiaminplato-Salze. **$[Pt(C_nH_{2n}(NH_2)_2)_2]^{\cdot\cdot}$ = R.**
f[1]) *Diäthylendiaminplato-Salze.* **$[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)_2]^{\cdot\cdot}$ = R.** — $[C_2H_4(NH_2)_2$ = en.]
1. *Chlorid.* RCl_2. — Hat die Formel:

```
Cl —— NH2 —— NH2.Pt.NH2 —— NH2 —— Cl
   C2H4   C2H4          C2H4   C2H4
Cl —— NH2 —— NH2.Pt.NH2 —— NH2 —— Cl
```

S. a. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **41**, (1890) 435). — 1. Man erwärmt cis-$[Pt\,en\,Cl_2]$ mit wss. Aethylendiamin, wobei allmählich eine klare farblose Lsg. entsteht (als Uebergangsprod. bildet sich ein heller graulilafarbiger voluminöser Nd. von mkr. dünnen Nadeln, vielleicht die $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ entsprechende Aethylendiamin-Verb.), dampft die Fl. ein, krist. aus konz. wss. Lsg. durch Versetzen mit viel abs. A. aus, wäscht mit A. und trocknet an der Luft. — 2. Aus trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ durch Aethylendiamin in der gleichen Weise wie $[Pt\,en(NH_3)_2]Cl_2$ [s. dieses] aus cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ und durch Fällung der Verb. aus der Lsg. durch abs. A. (ohne Ae.). — Nach (1) schneeweißer Nd. von kleinen Nadeln. Bei 100° unverändert. Verliert erst gegen 230° erheblich an Gew. Eine 16 Stunden lang auf 230° erhitzte Probe, die dabei 21.76% an Gew. verloren hatte und ganz schwarzgrau durch reduziertes Pt geworden war, enthielt immer noch unverändertes Salz in reichlicher Menge. Ll. in W., unl. in konz. Alkohol. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **39**, (1889) 3). [Darst. (2) auf S. 8 des Originals.] Die Gefrierpunktserniedrigungen D von p%ig. Lsgg. und die daraus ber. Mol.-Geww. (ber. 385.8) betragen nach J. PETERSEN (*Z. physik. Chem.* **10**, (1892) 581):

p	1.921	3.514	4.881	6.011	7.247
D	0.240	0.415	0.555	0.675	0.785
M	360	381	395	400	416

Die wss. Lsg. gibt mit konz. HBr allmählich einen weißen diamantglänzenden Nd. von flachen Nadeln und rhombischen Tafeln. KJ-Lsg. fällt nicht; festes KJ scheidet einen fast weißen, schwach gelblichen kristallinischen Nd. ab, der u. Mk. dieselbe Gestalt zeigt wie das Bromid. J in KJ gibt in der k. verd. mit verd. HCl versetzten Lsg. sofort einen braunen Nd., der sich sehr bald in dunkelgrüne cantharidenglänzende Prismen verwandelt, die u. Mk. häufig andreaskreuzartig verwachsen und undurchsichtig sind. $HgCl_2$ giebt einen weißen deutlich kristallinischen Nd. von mkr. langen dünnen oftmals unter geraden Winkeln verwachsenen Nadeln. H_2PtCl_6 fällt einen fast weißen ziemlich voluminösen, sich schnell absetzenden und dann blaßgelben Nd., der selbst bei 500-facher Vergrößerung nur undeutliche Kristallkörner zeigt. K_2PtCl_4 fällt violettes $RPtCl_4$. JÖRGENSEN.

	Berechnet		JÖRGENSEN. Gefunden nach (1)		(2)
2Pt	390	50.52	50.55	50.37	50.49
4Cl	142	18.33	18.33	18.22	

2. *Doppelchloride. Bzw. Chlorometallate.* α) *Kobaltochlorid. Bzw. Chlorokobaltoat.* $RCoCl_4$. — Man gibt zu einer zur Verhütung der B. von basischen Salzen mit einigen Tropfen HCl angesäuerten w. konz. Lsg. von RCl_2 allmählich $CoCl_2,6H_2O$ bis fast zur Sättigung, saugt von der Mutterlauge ab,

wäscht mit A. und Ae. und trocknet. — Blaue schöne prismatische Kristalle. Kann längere Zeit ohne Zers. mit HCl erwärmt werden. — Gef. 27.86% Cl (ber. 27.52). N. S. Kurnakoff (*J. russ. phys. Ges.* **29**, 706; **31**, (1899) 688; *C.-B.* **1898** I, 1159; **1900** I, 9; *Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 214).

β) *Cuprichlorid. Bzw. Chlorocuproat.* $R(CuCl_3)_2$. — 1. Man gießt h. konz. Lsgg. von $CuCl_2,2H_2O$ (2 T.) und RCl_2 (1 T.) zusammen. — 2. Man gibt überschüssiges $CuCl_2$ zur Lsg. des Reaktionsprod. mol. Mengen von RCl_2 und $CuCl_2$. — Rotbraune rhomboidale Tafeln. Kurnakoff (*a. a. O.*, 229).

	Berechnet	Kurnakoff. Gefunden			
Pt	29.82				30.01
N	8.57			8.75	
Cu	19.27		19.08		19.29
Cl	32.57	32.22			

γ) *Chlorid-Cuprichlorid* (*bzw. -Chlorocuproat*) *mit Dichlorodiaethylendiaminplatini-Chlorid.* $RCl_2,6RCuCl_4,[Pt\,en_2Cl_2]Cl_2,18H_2O$ [I]. *Oder Cuprichlorid* (*bzw. Chlorocuproat*) *mit Dichlorodiaethylendiaminplatini-Chlorid.* $3RCuCl_4,[Pt\,en_2Cl_2]Cl_2,9H_2O$ [II]. — Obgleich die Ergebnisse der Analyse [s. unten] besser zu Formel I stimmen, so ist die einfachere Formel II doch auch möglich, weil die Unterschiede in den gef. und ber. Werten von einer Beimengung von RCl_2 (mechanisch oder als feste Lsg.) abhängen können. — Man mischt mol. Mengen von RCl_2 und $CuCl_2$ in w. genügend konz. Lsgg. in 5 bis 10 T. W. Durch Zusatz von verd. HCl kann man die B. des Nd. beschleunigen. Doch bilden sich bei überschüssiger HCl als Nebenprod. rotbraune kleine rhomboidale Tafeln. Zur Reinigung kann man aus w. W. umkristallisieren, wobei jedoch öfter Zers. unter B. eines weißen Nd. erfolgt. Beim Verdunsten der Mutterlaugen scheiden sich grünlich-gelbe Kristalle von $[Pt(en)_2Cl_2]CuCl_4,H_2O$ [s. dieses] aus. — Grünlichbraune glänzende Nadeln. Bei genügender Konz. erstarrt nach dem Erkalten die ganze Fl. zu einer braun mit grünem Schimmer gefärbten filzartigen M. von dünnen langen Kristallen; bei langsamer Abkühlung schöne prismatische Nadeln, die im durchgehenden Lichte braun sind, mit einem grünlichgelben metallartigen Schimmer an den äußeren Flächen der Prismen. Kurnakoff (*a. a. O.*, 226). Einachsig, zum quadratischen System gehörig; Kombinationen von tetragonalen Prismen der ersten und zweiten Reihe. E. S. Fedoroff bei Kurnakoff. Die Lsg. ist in Ggw. von überschüssigem RCl_2 gelb und sogar bei längerem Erwärmen beständig. Kurnakoff.

	Berechnet für I	II	Kurnakoff. Gefunden								
Cu	8.81	8.67					8.29		8.15		
Pt	37.39	35.80					36.82		37.20		
Cl	24.84	26.07	25.25	25.57	25.36					25.59	25.66
H_2O	7.56	7.43		7.49	7.17	7.53	7.61	7.36		7.28	

δ) *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. — Man versetzt die Mutterlauge von cis-$[Pt\,en\,Cl_2]$ mit verd. HCl, fügt K_2PtCl_4 hinzu und wäscht mit k. W. und dann mit A. — 2. Man gibt zur sd. Lsg. von RCl_2 in reichlich viel HCl (Verd. 1:1) K_2PtCl_4 und läßt langsam erkalten. — Nach (2) violette glänzende Nadeln, gewöhnlich gerade abgeschnitten, selten gut ausgebildet. Besonders die dicken zeigen starken Dichroismus (parallel schwach grau, senkrecht dunkel braunviolett). Unl. in k., swl. in sd. Wasser. Jörgensen (*a. a. O.*, 4).

		Berechnet	Jörgensen. Gefunden (α)	Gefunden (β)
4Pt	780	59.82	59.52	59.65
8Cl	284	21.78	21.62	21.69

(α) aus dem wss. Auszug von auf 230° erhitzten RCl_2; (β) durch Fällung von reinem RCl_2 in h. salzsaurer Lsg. Jörgensen.

3. *Bromid-Cupribromid (bzw. -Bromocuproat) mit Dibromodiaethylendiaminplatini-Bromid.* $RBr_2,6RCuBr_4,[Pt\,en_2Br_2]Br_2,16H_2O$ [I]. *Oder Cupribromid-(bzw. Bromocuproat) mit Dibromodiaethylendiaminplatini-Bromid.* $3RCuBr_4,[Pt\,en_2Br_2]Br_2,8H_2O$ [II]. — Wegen der Konstitution s. die Cl-Verb. — Aus den Lsgg. der Bestandteile. — Dunkelbraune Nadeln mit schönem bronzefarbigen Oberflächenschimmer. — Gef. 28.78% Pt, 6.94 Cu, 43.52 Br, 4.74 H_2O (ber. für [I] 27.93, 6.77, 42.97, 5.15, für [II] 27.15, 6.58, 44.55, 5.01). Kurnakoff (*a. a. O.*, 229).

4. *Rhodanid.* $R(SCN)_2$. — Man behandelt $K_2Pt(SCN)_4$ in h. wss. Lsg. mit 2 (oder 1) Mol. Aethylendiamin. — Orangegelber kristallinischer beim Trocknen an der Luft zitronengelb werdender Nd., der bei 177° zers. wird, in W. und verd. Säuren unl., in Königswasser mit hellgelber Farbe ll. ist. — Gef. 44.95 [im Original 14.95], 15.22 S (ber. 45.24, 14.84). H. Grossmann u. B. Schück (*Ber.* 39, (1906) 1901).

f²) *Dipropylendiaminplato-Salze.* $[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)_2]^{\cdot\cdot} = R$. — $[C_3H_6(NH_2)_2 = pn]$. — f².a) *Mit racemischem Propylendiamin.* 1. *Hydroxyd.* $R(OH)_2$. — Durch Schütteln von RCl_2 mit frisch gefälltem gut ausgewaschenen Ag_2O. Die Lsg. reagiert stark alkal. und zieht CO_2 aus der Luft an. A. Werner (*Z. anorg. Chem.* 21, (1899) 235).

2. *Sulfat.* RSO_4. — Nicht isoliert. Aeußerst ll. — Werner (*a. a. O.*, 236).

3. *Chlorid.* RCl_2. — Man versetzt K_2PtCl_4-Lsg. mit der ber. Menge (2 Mol.) Propylendiamin, wobei sich sofort ein gelber Nd. bildet, kocht das Gemisch am Rückflußkühler, bis alles bis auf einen kleinen Rest (nach anfänglicher Violettfärbung des Nd.) gelöst ist, filtriert, dampft ein und krist. die zunächst grauweißen Kristalle mehrfach aus W. um. Werner (*a. a. O.*, 235). — Weiße wasserhaltige Blättchen, die beim Trocknen (bis zur Gewichtskonstanz) zerfallen. Werner. Löslichkeit (p) in A. (p_1 = Gew.-% A.) nach L. Tschugaeff u. W. Sokoloff (*Ber.* 42, (1909) 58 [II]) bei 25° (g in 100 g Lsg.):

p_1	64.8	81.9	90.0	94.3
p	3.42	1.18	0.58	0.30

Ag_2O giebt eine Lsg. von $R(OH_2)$. Werner. — Gef. 46.70% Pt, 17.80 C, 4.75 H (ber. 46.6, 17.56, 4.87). Werner.

4. *Bromid.* RBr_2. — Man sättigt $R(OH)_2$ mit frisch dest. farbloser HBr ab und trocknet bei 100°. — Schneeweiße, auch in k. W. ll. Blättchen, die wahrscheinlich 2 Mol. H_2O enthalten, es aber zum Teil sehr leicht abgeben. Wird beim Aufbewahren grau, zum Schluß indigblau. Dieselbe Veränderung bringt man durch Spuren Br, die man der Lsg. der Verb. zusetzt, hervor, wobei zwar die Lsg. selbst farblos bleibt, beim Eindunsten jedoch einen indigblauen kupferglänzenden Rückstand giebt. (Diese in W. farblos l. Verb. ist ein neuer Repräsentant der eigentümlichen Verbb. von $Pt^{\cdot\cdot}$- mit $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Salzen [vgl. bei $[Pt(C_5H_5N)Cl_3].[Pt(C_5H_5N)Cl_5]$ oder Platoplatinioxalaten, S. 337]. Werner (*a. a. O.*, 237).

5. *Jodid.* RJ_2. — Darst. analog der von RBr_2. Die Kristallisation ist mit großen Verlusten verbunden. — Kleine Kristalle, die sich beim Aufbewahren in ein graues Pulver zers. Sll. in Wasser. Werner (*a. a. O.*, 236).

4.	Berechnet	Werner. Gefunden		5.	Berechnet	Werner. Gefunden
Pt	38.2	38.7	38.3	Pt	32.26	32.23
N	11.2	11.42		N	9.44	9.62
Br	32.06	32.15				

$f^{2,b}$) *Mit l-Propylendiamin. Chlorid.* RCl_2. — Man versetzt cis-$[Pt\,pnCl_2]$ in wss. Lsg. auf dem Wasserbad mit der ber. Menge l-Propylendiamin, engt ein, fällt mit konz. A. und krist. aus etwas verd. A. um. — Die 16.61%ig. Lsg. hat D. $^{25}_{4}$ 1.0958, das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +46.37^0$ und $[M]_D = +192.0^0$ und das Molarleitvermögen bei der Verd. 1000 (1 auf 1 g-Mol.) 241.1. L. Tschugaeff u. W. Sokoloff (*Ber.* **40**, (1907) 3463). — Löslichkeit (p) in A. (p_1 = Gew.-% A.) nach Tschugaeff u. Sokoloff (II, 58) bei 25° (g in 100 g Lsg.):

p_1	64.8	81.9	90.0	94.3
p	13.74	3.35	1.34	0.72

$f^{2,c}$) *Mit d-Propylendiamin.* 1. *Nitrat.* $R(NO_3)_2$. — Durch Umsetzung von RCl_2 mit der ber. Menge $AgNO_3$. — Spez. bzw. mol. Drehung für ein bei 100° bis zur Gew.-Konstanz getrocknetes Präparat —40.55° bzw. —189.4° für eine Lsg. von D. $^{25}_{4}$ 1.0465 (deren Gew.-Konz. 8.36% ist). Tschugaeff u. Sokoloff (II, 58).

2. *Chlorid.* RCl_2. — Darst. wie bei $f^{2,b}$). Man krist. aus verd. A. um und trocknet bei 100° bis zur Gew.-Konstanz. — Optisches Drehungsvermögen einer Lsg. von D. $^{25}_{4}$ 1.0445 mit 8.27% (Gew.-Konz.) (α = unmittelbar beobachteter Drehungswinkel, M = mol. Drehungsvermögen):

	rot	gelb	grün	hellblau	dunkelblau
α	—35.33°	—46.45°	—59.89°	—67.88°	—92.79°
M	—146.3°	—192.3°	—248.0°	—281.3°	—384.2°

— Löslichkeit in 94.3%ig. A. 0.76. Tschugaeff u. Sokoloff (II, 57). [Analysenangaben fehlen.]

g) Tetrapyridinplato-Salze. $[Pt(C_5H_5N)_4]^{\cdot\cdot}$ = R. — *Uebersicht:* 1. Hydroxyd, S. 467. — 2. Nitrit, S. 467. — 3. Platonitrit, S. 467. — 4. Nitrate, S. 468. — 5. Sulfit-Sulfitodipyridinplatin, S. 468. — 6. Sulfate, S. 468. — 7. Doppelsulfate, S. 469. — 8. Dithionat, S. 469. — 9. Chlorid, S. 469. — 10. Doppelchloride, S. 470. — 11. Trichloroamminplatoate, S. 472. — 12. Bromid, S. 473. — 13. Jodid, S. 473. — 14. Saures Carbonat, S. 474. — 15. Chromate, S. 474.

1. *Hydroxyd.* $R(OH)_2$. — Kristalle konnten nicht erhalten werden. — Aus der Lsg. des neutralen oder sauren Sulfats mit $Ba(OH)_2$. — Stark alkal. reagierende Lsg. Nimmt begehrlich CO_2 aus der Luft auf. Gesteht nach dem Verdunsten als weiße etwas zähe M. Die Lsg. verliert beim Erhitzen auf dem Wasserbad Pyridin, ohne daß jedoch ein bestimmtes Prod. gebildet wird. S. G. Hedin (*Om Pyridinens Platinabaser, Dissert., Lund* 1886, 32; *Lunds Årsskr.* [II] 22, (1886/87) No. 3, 32).

2. *Nitrit.* $R(NO_2)_2,4H_2O$. — Man behandelt RCl_2 (1 Mol.) mit einer Aufschwemmung von 2 Mol. $AgNO_2$ unter zeitweiligem Umschütteln (beim Erwärmen Zers.), läßt einige Tage bis zur beendeten Umsetzung stehen und die konz. Lsg. verdunsten. — Gestreifte Prismen, die KNO_3 ähneln. Verliert bei 100° das H_2O und 2 Mol. Pyridin. Hedin (*a. a. O.*, 44).

	Berechnet		Hedin. Gefunden	
Pt	28.89	28.37	28.45	
6N	12.44			12.75
$2C_5H_5N,4H_2O$	34.07	34.15	33.90	

3. *Platonitrit. Bzw. Nitroplatoat.* $RPt(NO_2)_4$. — Aus RCl_2 und der aeq. Menge $K_2Pt(NO_2)_4$. — Weißer Nd., u. Mk. feine Nadeln (zum Unterschied

von cis- und trans-$[Pt(C_5H_5N)_2(NO_2)_2]$ [s. diese], mit denen die Verb. isomer ist); aus sd. W. feine prismatische oder nadlige Kristalle. Fast unl. in k. W., wl. in sd. Verd. Säuren greifen bei gewöhnlicher Temp. nicht an, zers. beim Erwärmen unter B. der Salze. HEDIN (*Dissert.*, 45).

4. *Nitrate.* α) *Normal.* $R(NO_3)_2$. — Aus RCl_2 (1 Mol.) und $AgNO_3$ (2 Mol.) oder aus cis-$[Pt(C_5H_5N)_2(NO_3)_2]$ und Pyridin. — Monokline Kristalle. a : b : c = 1.5113 : 1 : 0.8623; β = 83° 7′. Gewöhnlich nur Grundprisma und Hemidoma {$\bar{1}$01} ausgebildet, bisweilen auch ortho- und klinodiagonale Flächenpaare samt dem Hemidoma {101}. (100) : (110) = *41° 8′, (100) : (101) = *55° 11′, (101) : ($\bar{1}$01) = *59° 14′, (110) : ($\bar{1}$01) = 105° 2′. Verliert beim Erhitzen kein Pyridin, wird vorher bei 140° bis 150° schwarz. Wl. in W. Das Pyridin ist fester gebunden als in den anderen Salzen der Reihe. HEDIN (*Dissert.*, 41).

3.	Berechnet		HEDIN. Gefunden		4, α)	Berechnet		HEDIN. Gefunden	
2Pt	390	43.82	43.66		Pt	195	30.71	30.71	
8N	112	12.58		12.39	6N	84	13.23		13.25

β) *Sauer.* $R(NO_3)_2,2HNO_3$. — Man erwärmt $R(NO_3)_2$-Lsg. mit HNO_3 und läßt abkühlen. — Tafelförmige oder prismatische Kristalle. Verliert bei 45° nicht an Gew., schm. bei etwa 70° unter Abgabe von Säuredämpfen und wird beim weiteren Erhitzen wieder ziemlich fest. In Lsg. nur bei Ggw. von HNO_3 beständig. Beim Umkristallisieren aus reinem W. entsteht α). Das Verhalten der Verb. beweist, daß eine saure $Pt^{..}$-Verb. vorliegt und nicht etwa das ähnlich zusammengesetzte $[Pt(C_5H_5N)_4(NO_3)_2](NO_3)_2$ [s. dieses]. HEDIN (*Dissert.*, 42).

	Berechnet		HEDIN. Gefunden				
Pt	195	25.62	25.41		25.35	25.87	
8N	112	14.72		15.53			14.98

5. *Sulfit. Mit Sulfitodipyridinplatin.* $RSO_3,[Pt(C_5H_5N)_2(SO_3)],8H_2O$ [?]. — Man leitet SO_2 in die Lsg. von $RCO_3,R(HCO_3)_2,16H_2O$ [S. 474] ein, wobei Pyridin frei wird und sich, statt des normalen Sulfits, die Verb. bildet, und konz. — Tafelförmige anscheinend trikline Kristalle. Nur 3 Flächenpaare beobachtet. Unter Betrachtung dieser als der 3 Ebenenpaare sind die Neigungswinkel der Achsen 77° 2′, 85° 29′, 90° 1′. Verliert bei 90° 6 Mol. H_2O (gef. 9.32 u. 9.12%, ber. 9.25). Stärkere SO_2-Lsg. gibt in der Lsg. einen Nd. weißer feiner Nadeln von $[Pt(C_5H_5N)_2(HSO_3)_2]$ [s. dieses], sodaß die Verb. die obige Konstitution haben muß und nicht etwa als $Pt(C_5H_5N)_3(SO_3),4H_2O$ aufgefaßt werden kann. SO_2 wird aus der wss. Lsg. durch $BaCl_2$ nicht gefällt. HEDIN (*Dissert.*, 37).

			HEDIN.					
2Pt	390	33.39	33.47	33.25	33.17			
30C	360	30.82						30.57
6N	84	7.19				7.43	7.50	
2S	64	5.48	5.27		5.62			
46H	46	3.94						4.01
14O	224	19.18						
$Pt_2(C_5H_5N)_6(SO_3)_2,8H_2O$	1168	100.00						

6. *Sulfate.* α) *Normal.* $RSO_4,9H_2O$. — Man behandelt RCl_2 mit Ag_2SO_4 oder cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ mit Pyridin. — Schöne quadratische Kristalle. Beobachtet Grundprisma und Basis, letztere mit starkem Glanz. Die Kristalle sehen infolge der starken Ausbildung der Basis stets tafelförmig aus. Negative Doppelbrechung. Verwittert an der Luft. Verliert bei 100° das H_2O, ohne aber dabei Pyridin abzugeben. $Ba(OH)_2$ liefert eine Lsg. der freien Base. HEDIN (*Dissert.*, 32).

β) Sauer. $R(HSO_4)_2$. *β¹) Allein.* — 1. Man verdunstet die mit H_2SO_4 versetzte Lsg. von *α*). — 2. Scheidet sich auch aus der mit H_2SO_4 versetzten Lsg. von RCl_2 unter Entw. von HCl ab. — Prismatische Kristalle. Monoklin. a : b : c = 1.203 : 1 : 0.747. Meist prismatisches Aussehen durch Vorherrschen des Grundprismas. Hemidoma {$\bar{1}$01} stets vorhanden, bisweilen auch das orthodiagonale Ebenenpaar und das Hemidoma {101}. (110) : ($\bar{1}$10) = 79° 36′, (110) : ($\bar{1}$01) = 108° 8.5′, (100) : (101) = 55° 29′. Schwerer l. als *α*). Die Lsg. reagiert sauer, löst Zn und bildet Doppelsalze. Hedin (*Dissert.*, 33).

α)		Berechnet	Hedin. Gefunden
Pt	195	25.36	25.10
S	32	4.16	4.19
$9H_2O$	162	21.07	21.09

β¹)		Berechnet	Hedin. Gefunden	
Pt	195	27.66	27.59	
4N	56	7.94		8.29
2S	64	9.08	9.06	

β²) Mit Pyridin. $R(HSO_4)_2,2C_5H_5N,7H_2O$. — Man gibt Pyridin zu *β¹*). — Große schiefwinklige Kristalle. Gibt an der Luft, noch leichter bei 100°, das H_2O und 2 Mol. Pyridin ab und bildet so wieder *β¹*). Hedin (*Dissert.*, 34).

		Berechnet	Hedin. Gefunden		
Pt	195	19.72	19.42	19.47	19.59
2S	64	6.48	6.41		
6N	84	8.49	8.68		
$2C_5H_5N,7H_2O$		28.72		28.76	28.82

7. *Doppelsulfate. Bzw. Sulfatometallate. α) Zinksulfat. Bzw. Sulfatozinkoat.* $RZn(SO_4)_2,12H_2O$. — Aus $R(HSO_4)_2$-Lsg. und ZnO oder (Entw. von H) Zn. — Abgesehen von der Farbe im Aussehen sehr ähnlich *β*). Monoklin. Beobachtet Grundpyramide (mit Glasglanz) und Basis (mit Perlglanz). Durchgang parallel zur Basis. Pyramide zur Basis ungefähr 75° 11′ und 78° 6′. Negative Doppelbrechung; starke Dispersion (für Rot etwa 71°, Violett etwa 68°). Gibt das H_2O beim Erhitzen augenscheinlich nicht völlig ab. Verliert bei 100° an Gew., gewinnt beim Liegen an der Luft aber das frühere Gew. wieder. Hedin (*Dissert.*, 36).

β) Cuprisulfat. Bzw. Sulfatocuproat. $RCu(SO_4)_2,8H_2O$. — Man kocht $R(HSO_4)_2$-Lsg. mit $Cu(OH)_2$ und dunstet ab. — Blaue monokline Kristalle. a : b : c = 0.9654 : 1 : 3.0716. β = 88° 60.5′. Ausgebildet nur Grundpyramide und Basis, sodaß die Kristalle wie doppelte oder einfache Pyramiden aussehen. (111) : (001) = *76° 7′, ($\bar{1}$11) : (001) = *78° 23.5′, (111) : ($\bar{1}$11) = *89° 9′, (111) : (1$\bar{1}$1) = 84° 48′, ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 86° 38′. Negative Doppelbrechung. $\varrho > v$. Achsenwinkel ungefähr 40°. Normale zur ersten Bisectrix etwa 7.5°. Hedin (*Dissert.*, 35).

α)		Berechnet	Hedin. Gefunden	
Pt	195	19.82	19.61	
Zn	65	6.61		6.81
2S	64	6.50	6.57	

β)		Berechnet	Hedin. Gefunden	
Pt	195	21.43	21.62	
Cu	63	6.92		6.97
2S	64	7.03		6.98
$8H_2O$	144	15.82		16.99

8. *Dithionat.* RS_2O_6,xH_2O. — Aus RSO_4 und der ber. Menge BaS_2O_6. — Lange Nadeln. Verwittert an der Luft sehr schnell. Verliert das H_2O schon beim Trocknen zwischen Papier. Nimmt beim Erhitzen auf 100° an Gew. zu. Hedin (*Dissert.*, 37).

Wasserfrei		Berechnet	Hedin. Gefunden
Pt	195	29.06	28.94
2S	64	9.54	9.25

9. *Chlorid.* $RCl_2,3H_2O$. — Verss. über Gefrierpunktserniedrigung und Leitfähigkeit [Daten s. unten] zeigen, daß die Verb. nur ein $Pt^{\cdot\cdot}$ im Mol. enthält. J. Petersen (*Z. physik. Chem.* **10**, (1892) 585). — 1. Man kocht cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ mit Pyri-

din. HEDIN (*Dissert.*, 25). — 2. Man löst cis- oder trans-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ unter Erwärmen im Wasserbade in wss. Pyridin und läßt entweder (α) die Lsg. bis zu starker Konz. über konz. H_2SO_4 verdunsten, oder (β) (schneller) versetzt sie mit abs. A. und dann in Anteilen mit reichlichem Ae., wäscht mit Ae. und trocknet an der Luft. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 33, (1886) 507). — 3. Aus der Mutterlauge von $PtCl_2,2C_5H_5N$, $PtCOCl,C_5H_5N$. F. FOERSTER (*Ber.* 24, (1891) 3756). — Nach (1) monokline Kristalle. $\beta = 61^\circ 29.5'$. a : b : c = 0.989 : 1 : ? Endflächen: Grundprisma und Basis. Die Prismen sind sehr verschieden lang, doch meist kurz, sodaß sie beim ersten Anblick Rhomboedern ähneln. Bisweilen tafelförmig nach {110}. $(110):(1\bar{1}0) = 81^\circ 58'$, $(110):(001) = 111^\circ 7'$. HEDIN. Nach (2, α) farblose glänzende Kristalle, anscheinend Rhomboeder, von sehr an Kalkspat erinnerndem Aussehen, nach (2, β) weißes Kristallmehl. Verwittert neben konz. H_2SO_4, wird matt und porzellanweiß und verliert, wiewohl schließlich äußerst langsam, völlig das H_2O, das es aber beim 24-stündigen Stehen neben W. völlig wieder aufnimmt. Verliert bei 100° das H_2O schnell, zugleich jedoch die Hälfte des Pyridins, unter B. von gelbem $[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$. JÖRGENSEN. Letzteres ist die β-[trans-] Verb. N. S. KURNAKOFF (*Z. anorg. Chem.* 17, (1898) 214; *J. russ. phys. Ges.* 29, 706; *C.-B.* 1898 I, 1159). Aeußerst ll. in Wasser. JÖRGENSEN. Die Gefrierpunktserniedrigungen sind für 2.884, 6.133 und 11.052%ige Lsgg. 0.240, 0.480 und 0.830, woraus die Mol.-Geww. 541, 575 und 599 folgen (ber. 581.8). Der Koeffizient von van't Hoff i beträgt für Lsgg. der Verd. v (1 auf 1 g-Mol.), ber. nach $i = t/18.5$ (aus der Gefrierpunktserniedrigung) (i_1) und nach $i = 1 + (k-1)\alpha$ (aus der Leitfähigkeit) (i_2):

v	1	2.9	5	5.2	10	11	50	100	1000
i_1		2.34		2.45		2.62			
i_2	1.64		2.18		2.34		2.64	2.74	2.94

PETERSEN (*a. a. O.*, 581, 585). — Aus der wss. Lsg. wird das Pt durch H_2S nicht gefällt, auch nicht beim Erhitzen. Verd. H_2SO_4 ersetzt das Cl beim Kochen unter B. von $R(HSO_4)_2$. $AgNO_3$ fällt Cl quantitativ. HEDIN. Natriumdithionat erzeugt farblose lange dünne Nadeln. HCl spaltet beim Kochen Pyridin ab und liefert trans-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$. Konz. HBr und KJ geben farblose diamantglänzende rhombische Tafeln. $KMnO_4$ in ber. Menge liefert mit der salzsauren Lsg. $[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$. JÖRGENSEN. K_2PtCl_4 fällt aus der wss. Lsg. einen chamoisfarbigen Nd. von $RPtCl_4$. Erstarrt mit H_2PtCl_6 zu einer gelben Gallerte, die sich beim Stehen in orangerote Kristalle verwandelt (vielleicht $[Pt(C_5H_5N)_4Cl_2]PtCl_4$).

			HEDIN.				JÖRGENSEN.	
			nach	(1)			(2, α)	(2, β)
Pt	195	30.66		30.99	30.64		30.49	30.50
$2C_5H_5N$	158	24.84					25.02	24.65
$2C_5H_5N$	158	24.84	33.01*)				33.39*)	25.05
2Cl	71	11.16			11.72		11.10	11.20
$3H_2O$	54	8.50						8.60
$[Pt(C_5H_5N)_4]Cl_2,3H_2O$	636	100.00						
4N	56	8.81				8.76		

*) Diese Zahlen für $2C_5H_5N,3H_2O$ (ber. 33.34).

10. *Doppelchloride. Bzw. Chlorometallate.* α) *Zinkchlorid. Bzw. Chlorozinkoat.* $RZnCl_4$. — Man läßt ein Gemisch der aeq. Lsgg. von RCl_2 und $ZnCl_2$ verdunsten. — Weiße, in W. ziemlich unl. Kristalle. HEDIN (*Dissert.*, 28).

	Berechnet		HEDIN. Gefunden	
Pt	195	27.16	26.87	
Zn	65	9.05		8.46
4Cl	142	19.78		19.78

β) Cadmiumchlorid. Bzw. Chlorocadmoat. $RCdCl_4$. — Aus RCl_2 und $CdCl_2$. — Aus konz. Lsgg. weißer kristallinischer Nd., der in W. l. ist und sich daraus in perlmutterglänzenden Blättchen abscheidet. — Gef. 25.39 % Pt (ber. 25.49). HEDIN (*Dissert.*, 28).

γ) Cobaltochlorid. Bzw. Chlorocobaltoat. $RCoCl_4$. — Man gibt zu einer zur Verhütung der B. von basischen Salzen mit einigen Tropfen HCl angesäuerten w. konz. RCl_2-Lsg. allmählich $CoCl_2,6H_2O$ bis fast zur Sättigung, saugt schnell von der dunkelblauen Mutterlauge ab, wäscht mit A. und Ae. und trocknet. Durch Konz. der h. Lsg. und durch Ansäuern kann man die Ausbeute vergrößern. Doch zers. sich die Verb. beim dauernden Erwärmen und besonders bei Ggw. von HCl viel schneller als die entsprechende NH_3-Verb., wobei sich ein gelber in W. wl. Nd. (trans-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$) bildet. — Blaue in einer Richtung verlängerte dünne kleine Tafeln. Ll. in überschüssigem W. zu einer roten Lsg., die beim Erwärmen und Konzentrieren unter Zers. [s. oben] blau wird. KURNAKOFF (*a. a. O.*, 213).

	Berechnet	KURNAKOFF. Gefunden			
Pt	27.39	27.26	27.60		
Cl	19.95		20.31	20.10	20.28

δ) Cuprichloride. Bzw. Chlorocuproate. $δ^1$) $R(CuCl_3)_2$ (?) — Aus der einen Ueberschuß von $CuCl_2$ enthaltenden Mutterlauge von $δ^2$). — Rotbraune kleine rhomboidale Tafeln. KURNAKOFF (*a. a. O.*, 222). [Nähere Angaben fehlen].

$δ^2$) $2RCl_2,CuCl_2,12H_2O$. *Bzw.* $R_2CuCl_6,12H_2O$. — Hat die Formel $CuCl_2(PtCl_2.4C_5H_5N.6H_2O)_2$. KURNAKOFF. — Man läßt die gemischten Lsgg. von RCl_2 und $CuCl_2$ verdunsten. HEDIN (*Dissert.*, 29). — Gelbe Tafeln. Das H_2O kann nicht ausgetrieben werden, ohne daß die Verb. gleichzeitig auch Pyridin verliert. HEDIN. Verliert beim längeren Stehen im Exsikkator über H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. 13.95 % H_2O (ber. für 12 Mol. 14.93), bei höherer Temp. außer H_2O auch Pyridin. KURNAKOFF. Die wss. Lsg. ist schwach grün. HEDIN. Sie scheidet auf Zusatz von HCl die Verb. wieder ab. KURNAKOFF.

			HEDIN.					
2Pt	390	25.76	25.83					
40C	480	31.70						32.08
8N	112	7.40					7.33	
Cu	63	4.16	3.99	4.15				
6Cl	213	14.07		13.37	13.67	13.63		
64H	64	4.23						4.34
12O	192	12.68						
$2RCl_2,CuCl_2,12H_2O$	1514	100.00						

ε) Platinchloride. $ε^1$) *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. — Aus RCl_2-Lsg. durch Fällen mit K_2PtCl_4. HEDIN (*Dissert.*, 27). Bildet sich leicht beim Fällen von RCl_2 mit K_2PtCl_4 (*α*), am schönsten, wenn man die alkal. Lsg. von cis- oder trans-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ in wss. Pyridin noch h. stark mit HCl übersättigt und die Fl. sofort in h. wss. K_2PtCl_4 filtriert (*β*). Man trocknet bei 100°. JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 509). — Hellrotes Pulver, aus W. Nadeln. HEDIN. Chamoisfarbiger Nd., u. Mk. nach (*α*) sehr kleine Kristalle, nach (*β*) rhomboidale Tafeln, gewöhnlich mit hervortretenden Diagonalen. — Häufig sind vier oder mehrere der Kanten zusammengewachsen. JÖRGENSEN. Bei 100°, JÖRGENSEN, 135°, HEDIN, unverändert. Fast völlig unl. in Wasser. JÖRGENSEN. Wl. in W., unl. in Alkohol. HEDIN.

	Berechnet		HEDIN. Gefunden	JÖRGENSEN.
2Pt	390	45.99	46.01	45.93
4Cl	142	16.75	16.96	16.82

ε^2) *Platinichlorid. Bzw. Chloroplateat.* $RPtCl_6$. — Man läßt überschüssiges Na_2PtCl_6 auf RCl_2, A. Cossa (*Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 186; *Gazz. chim. ital.* 22, (1892) II, 620; *Atti dei Linc. Rend.* [4] 7, (1891)), Hedin (*Dissert.*, 27), oder auf $R[Pt(NH_3)Cl_3]_2$, Cossa, einwirken. — Gelblichweißer voluminöser amorpher, Cossa, hellbrauner Niederschlag. Hedin. Wandelt sich von selbst durch eine intramolekulare Umwandlung in $[Pt(C_5H_5N)_4Cl_2]PtCl_4$, einen ziegelroten kristallinischen Nd., um. Cossa. Fast unl. in W. Cl führt in die Platiniverb. über. Hedin.

	Berechnet		Hedin. Gefunden	
2Pt	390	42.44	42.30	42.45
6Cl	213	23.18		22.65

11. *Trichloroamminplatoate.* $R[PtACl_3]_2$, *wo* $A = NH_3$, *Amin oder Pyridin.*
α) $A =$ *Ammoniak.* $R[Pt(NH_3)Cl_3]_2$. — Man mischt wss. Lsgg. von 2 Mol. $[Pt(NH_3)Cl_3]K,H_2O$ (3 g) und von 1 Mol. $RCl_2,3H_2O$ (2.33 g). Ausbeute 4 g (ber. 4.5 g). — Gelbes kristallinisches Pulver. Nach dem Umkristallisieren aus W. gut ausgebildete Kristalle. Cossa (*a. a. O.*, 183). Asymmetrische pleochroitische Tafeln. {100}, {010}, {001}. (010):(001) = 51° 20', (001):(100) = 111° 18', (100):(010) = 88° 18'. Ferner wurden an einem einzigen Kristall noch {0$\bar{1}$1} und {$\bar{1}\bar{1}$1} beobachtet, deren Messung jedoch zur Berechnung der Achsenverhältnisse zu ungenau war ((0$\bar{1}$0):(0$\bar{1}$1) = 63° 28', (0$\bar{1}$1):($\bar{1}\bar{1}$1) = etwa 25'). Tafelartig nach {100} und nach der c-Achse verlängert. Auf {100} halbieren die Auslöschungsrichtungen annähernd den Winkel der b- und c-Achse. Auf {100} ziemlich starker Pleochroismus mit grünlichgelber Farbe, wenn der Hauptschnitt den spitzen Winkel b—c halbiert, mit orangegelber Farbe senkrecht zu dieser Richtung. A. Sella bei Cossa. Ll. in sd. W. Außer durch die Methode der Darst. wird die Konstitution der Verb. nach obiger Formel durch die folgenden Rkk. der wss. Lsg. sicher gestellt: $AgNO_3$ im Ueberschuß fällt in der Kälte kaum $^2/_3$ des Cl. K_2PtCl_4 bzw. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ in aeq. Menge gibt einen rötlich weißen Nd. von $RPtCl_4$ bzw. einen gelben kristallinischen Nd. von $[Pt(NH_3)_4][Pt(NH_3)Cl_3]_2$, während in der Lsg. $[Pt(NH_3)_3Cl_3]K,H_2O$ bzw. RCl_2 zurückbleibt. Nach Behandlung mit NH_3 in der Wärme und Vertreiben des Ueberschusses durch fortgesetztes Erwärmen wird die Lsg. völlig farblos und läßt nach Zugabe von K_2PtCl_4 einen hellgrünen Nd. ausfallen, der sich u. Mk. als kristallinisches Gemisch von $RPtCl_4$ und $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ erweist. Die B. des ersteren ist nur möglich, wenn $[Pt(NH_3)Cl_2]$ schon vorher vorhanden war und sich dann durch Absorption von 3 Mol. NH_3 in $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ verwandelt hat. H_2PtCl_6 oder besser Na_2PtCl_6 im Ueberschuß liefert einen gelblichweißen amorphen, bei gewöhnlicher Temp. allmählich, beim Erwärmen sofort kristallinisch und ziegelrot werdenden Nd. von $[Pt(C_5H_5N)_4Cl_2]PtCl_4$. Cossa.

β) $A =$ *Aethylamin.* $R[Pt(C_2H_5NH_2)Cl_3]_2$. — Man gibt RCl_2 zu einer konz. Lsg. von $[Pt(NH_3)_4][Pt(C_2H_5NH_2)Cl_3]_2$. Cossa (*a. a. O.*, 193). — Gelbe undurchsichtige, leicht zerbrechliche Kristalle. Tafelartig nach der Basis; im allgemeinen nach dieser Basis mehrfach aufeinander gelagert. Rhombisch. a : b : c = 1.478 : 1 : 4.542. {001}, {111}, {113}, {101}. (001):(111) = 79° 40', (101):(111) = 54° 34', (001):(101) = 71° 31', (001):(113) = 61° 22', (113):(1$\bar{1}$3) = 93° 28'. A. Sella bei Cossa. Wl. in k. W. Die Lsg. gibt mit überschüssigem Aethylamin ein Gemisch von gleichen Mol. $[Pt(C_2H_5NH_2)_4]Cl_2$ und RCl_2. K_2PtCl_4 erzeugt in der ber. Menge $RPtCl_4$. Cossa.

α)	Berechnet	Cossa. Gefunden	β)	Berechnet	Cossa. Gefunden
Pt	50.92	50.68	Pt	48.55	48.27
Cl	18.54	18.52	Cl	17.67	17.75

γ) $A =$ *Pyridin.* $R[Pt(C_5H_5N)Cl_3]_2$. — 1. Man gibt RCl_2 zur Lsg. von $[Pt(C_5H_5N)Cl_3]K$ oder von $[Pt(NH_3)_4][Pt(C_5H_5N)Cl_3]_2$. Fast ber. Ausbeute. —

2. Man erhitzt cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ mit verd. HCl (1 : 6) 8 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler, behandelt die saure Lsg. mit RCl_2 und wäscht den Nd. wiederholt mit W. und A. Ziemlich schlechte Ausbeute. — Nach (1) oder (2) blaßgelbe winzige spitze anisotrope Kriställchen. Wie es die obige Formel erfordert, erhält man aus 1 g der Verb. bei Behandlung mit überschüssigem Pyridin und dann mit K_2PtCl_4 1.8 g (statt 2 g) $RPtCl_4$ nach den Gleichungen: $[Pt(C_5H_5N)_4][Pt(C_5H_5N)Cl_3]_2 + 6C_5H_5N = 3[Pt(C_5H_5N)_4]Cl_2$ und $3[Pt(C_5H_5N)_4]Cl_2 + 3K_2PtCl_4 = 3[Pt(C_5H_5N)_4]PtCl_4 + 6KCl$. Cossa (*a. a. O.*, 190).

	Berechnet	Cossa. Gefunden nach (1)	(2)
Pt	45.93	45.64	45.78
Cl	16.73	17.05	16.84

12. *Bromid.* 12[a]. *Allein.* RBr_2,xH_2O. α) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Man verdunstet die Mutterlauge von $(PtCOBr)_2(C_5H_5N)_2$, filtriert vom ausgeschiedenen Pt ab und reinigt den Nd. von stark glänzenden rhomboederähnlichen Kristallen oder auch großen treppenartig angeordneten Tafeln, indem man ihn in w. wss. Lsg. von Pyridin löst, die Lsg. in der Leere über H_2SO_4 verdunstet und den Nd. der Verb. durch Schwemmen von einer Beimengung von $[Pt(C_5H_5N)_2Br_2]$ [auf die Isomerie als cis- oder trans-Verb. wird nicht eingegangen] trennt. — Schwere Kristalle. Verliert das H_2O über H_2SO_4. Bei 100° in geringem Maße, bei 130° bis 140° schnell zers. unter B. von $[Pt(C_5H_5N)_2Br_2]$. Ll. in W., namentlich in w., ebenso in A. Aether fällt die alkoh. Lsg. $PtCl_4$ fällt aus der wss. Lsg. einen breiigen Nd., KJ weiße kleine Täfelchen. F. Foerster (*Ber.* 24, (1891) 3761).

			Foerster.	
Pt	194.8	26.88	26.86	
$4C_5H_5N$	316	43.60		
2Br	160	22.07	22.09	
$3H_2O$	44	7.45		7.66
$[Pt(C_5H_5N)_4]Br_2,3H_2O$	724.8	100.00		

β) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Man kocht cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Br_2]$ mit Pyridin, wobei das Pyridin nur schwer aufgenommen wird, filtriert vom Unveränderten und krist. durch Verdunsten. — Monosymmetrisch wie $RCl_2,3H_2O$. a : b : c = 0.8632 : 1 : 0.6601. β = 77° 24.5′. Vorherrschend Grundprisma, Basis und klinodiagonales Ebenenpaar, oft auch Hemipyramide {111} und {$\bar{1}$11}. Bisweilen tafelförmig durch starke Ausbildung der Basis. Manchmal äußerst undeutlich. (110) : (1$\bar{1}$0) = *80° 13′, (001) : ($\bar{1}$11) = *49° 48′, ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$10) = *49° 48′, (1$\bar{1}$0) : (001) = 80° 24.5′, ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 59° 58′. Verwittert an der Luft. Verliert bei 100° 2 Mol. Pyridin und 5 Mol. H_2O; ebenso beim Kochen, teilweise auch beim freiwilligen Verdunsten der Lsg. Hedin (*Dissert.*, 30).

	Berechnet		Hedin. Gefunden	
Pt	195	23.63	25.90	
4N	56	7.36		7.89
2Br	160	21.02	21.24	
$2C_5H_5N + 5H_2O$		32.59	32.39	

12[b]. *Mit Platininitrit.* $Pt(NO_2)_4,RBr_2$. — Aus RCl_2 und $K_2Pt(NO_2)_4Br_2$. — Hellgelbe Flocken. Unl. in Wasser. Hedin (*Dissert.*, 46).

13. *Jodid.* RJ_2. — Man behandelt cis-$[Pt(C_5H_5N)_2J_2]$ in der Siedehitze mit Pyridin, das nur schwierig aufgenommen wird, filtriert noch warm vom Ungel. ab und läßt abkühlen, wobei sich sofort kleine Kristalle abscheiden. Hedin (*Dissert.*, 31).

12b.	Berechnet		Hedin. Gefunden
2Pt	390	37.14	37.21
2Br	160	15.24	15.52

13.	Berechnet		Hedin. Gefunden
Pt	195	25.49	25.76
2J	254	33.20	32.81

14. *Saures Karbonat.* $RCO_3,R(HCO_3)_2,xH_2O$. α) *Mit 4 Mol. H_2O.* — S. unter β).

β) *Mit 16(?) Mol. H_2O.* — Möglicherweise nur mit 15 Mol. H_2O. — Bildet sich beim Einleiten von CO_2 in die Lsg. von $R(OH)_2$ oder schon bei ihrem Stehen an der Luft. — Man fällt RSO_4 mit möglichst wenig überschüssigem $Ba(OH)_2$, leitet CO_2 ein, erhitzt auf dem Wasserbade, filtriert und dunstet vorsichtig ein. — Kristalle. Verwittert sehr leicht. Gibt bei 70° 12 Mol. H_2O ab (gef. 13.80, 13.95 u. 14.08%, ber. 14.48). Die letzten 4 Mol. scheinen nicht ohne gleichzeitigen Verlust von Pyridin auszutreten, der bei 100° beginnt. Ll. zu einer alkal. reagierenden Lsg., aus der CO_2 durch andere Säuren leicht ausgetrieben wird. Hedin (*Dissert.*, 39).

			Hedin.					
2Pt	390	30.56	30.86	30.55	30.74			
8N	112	8.76						8.98
43C	516	40.44				40.61	40.38	
50H	50	3.92				3.94	3.85	
13O	208	16.32						
$[Pt(C_5H_5N)_4]_2H_2(CO_3)_3,4H_2O$	1276	100.00						

Gef. in zwischen Papier getrocknetem Salz 9.01% CO_2 (ber. 8.85). Hedin.

15. *Chromate.* 15a. $RCrO_4,6H_2O$. — Man versetzt cis-$[Pt(C_5H_5N)_2(SO_4)]$ mit K_2CrO_4, kocht Fl. samt Nd. mit Pyridin, verdampft die gelbe Lsg. bis fast zur Trockne, setzt wenig W. zu, filtriert vom ungel. RCr_2O_7 ab und läßt kristallisieren. — Gelbbraune prismatische Tafeln. Gibt bei 80° das H_2O ab, ohne Pyridin zu verlieren. Leicht löslich. Hedin (*Dissert.*, 47).

	Berechnet		Hedin. Gefunden	
Pt	195	26.51	26.88	
4N	56	7.62		7.88
Cr	52.5	7.14	6.78	
$6H_2O$	108	14.68		14.74

15b. RCr_2O_7. — Entsteht bei der Darst. von $RCrO_4,6H_2O$. — Gelbe kleine schief abgeschrägte, bei 100° nicht an Gew. verlierende swl. Prismen. Hedin (*Dissert.*, 48).

	Berechnet		Hedin. Gefunden
Pt	195	26.79	26.73
2Cr	105	14.42	14.12

h) Tetraalkylcarbylaminplato-Salze. $[Pt(C_nH_{2n+1}.NC)_4]^{\cdot\cdot}$ = **R.** h[1]) *Tetramethylcarbylaminplato-Salze.* $[Pt(CH_3.NC)_4]^{\cdot\cdot}$ = **R.** 1. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. — Man versetzt $(NH_4)_2PtCl_4$ oder K_2PtCl_4 in möglichst konz. wss. Lsg. mit der ber. Menge (2 Mol.) Methylcarbylamin unter Kühlung, filtriert nach Abscheidung der Kristalle, wäscht mit eiskaltem W. und dann mit A. und trocknet an der Luft oder über H_2SO_4. — Fleischrote Täfelchen. Wandelt sich beim Erwärmen auf höhere Temp. in das farblose isomere $[Pt(CH_3.NC)_2Cl_2]$ um, sehr schnell bei 145° bis 150°, am besten in einer zugeschm. Röhre, wobei kein merklicher Gewichtsverlust (auf 0.0760 g kaum 0.0002 g) eintritt. Diese Umwandlung erfolgt auch bei anhaltendem Kochen mit Chloroform oder beim längeren Verweilen in der Mutterlauge. Verhältnismäßig ll. in W.; unl. in A. Aus w.

W. bei Vorsicht umkristallisierbar. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ gibt die ber. Menge $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ (gef. 64.66 % Pt, ber. 64.97); Natriumpikrat das Pikrat. — Gef. 55.91% Pt, 8.11 N (ber. 56.22, 8.07). L. TSCHUGAEFF u. P. TEEARU (*Ber.* 47, (1914) 570).

2. *Pikrat.* $R(C_6H_2(NO_2)_3O)_2$. — Man versetzt die konz. Lsg. von $RPtCl_4$ mit Natriumpikrat, wäscht mit etwas k. W. und trocknet über P_2O_5. — Reichlicher kristallinischer Nd. — Gef. 24.44 % Pt (ber. 23.94). TSCHUGAEFF u. TEEARU (*a. a. O.*, 571).

h[2]) *Tetra-tertiär-butylcarbylaminplato-Salze.* $[Pt(C_4H_9.NC)_4]^{\cdot\cdot} = R$. 1. *Chlorid.* RCl_2 (?). — Die wss. Lsg., die durch Schütteln von $RPtCl_4$ mit überschüssigem Carbylamin erhalten wird, ist sehr wenig stabil und läßt sich nur bei 0° einige Stunden unverändert aufbewahren. Sonst, besonders beim Erwärmen, zers. sie sich und gesteht zu einer gelben, bald in ein Aggregat feiner Kristallnädelchen übergehenden Gallerte von $[Pt(C_4H_9.NC)_2(CN)_2]$ [s. dieses]. TSCHUGAEFF u. TEEARU (*a. a. O.*, 2643).

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. — Mit tertiärem Butylcarbylamin wie die Methyl-Verb. [S. 474]. Trocknen im Exsikkator. — Reichlicher kristallinischer Nd. hochroter mkr. Nädelchen. Erhitzen zers. Kaum l. in W. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ gibt sofort grünes $[Pt(CH_3)_4]PtCl_4$; Natriumpikrat das Pikrat. TSCHUGAEFF u. TEEARU (*a. a. O.*, 572).

	Berechnet	TSCHUGAEFF u. TEEARU. Gefunden	
Pt	45.16	44.90	
N	6.48	6.89	6.76

3. *Platocyanid.* $RPt(CN)_4$. — Die Frage nach der Konstitution erscheint noch nicht endgültig gelöst. — 1. Man läßt Carbylamin und $Pt(CN)_4$ in wss.-alkoh. Lsgg. bei gewöhnlicher Temp. aufeinander einwirken und filtriert die farblose Lsg. (die $[Pt(C_4H_9.NC)_2(CN)_2]$ [s. dieses] enthält) von dem Nd. ab. — 2. Man verfährt wie nach (1) mit (etwas Essigsäure enthaltenden) Lsgg. von l. Cyanoplatiniten (z. B. $K_2Pt(CN)_4$, $BaPt(CN)_4$), wenn nötig unter Zusatz von etwas A. — 3. Man setzt zur farblosen Lsg. von $[Pt(C_4H_9.NC)_2(CN)_2]$ in viel sd. W. überschüssiges Carbylamin und A. — 4. Durch Einw. von Carbylamin auf eine Lsg. von 1 Mol. K_2PtCl_4 und 2 Mol. KCN. — Hochrote mkr. außerordentlich schön fluoreszierende Nädelchen, die in trockenem Zustande einen charakteristischen, an krist. Fuchsin erinnernden Oberflächenschimmer zeigen. Geht beim Erhitzen für sich oder bei längerer Einw. geeigneter Lösungsmittel, wie Chlorform oder A., in das gelbe $[Pt(C_4H_9.NC)_2(CN)_2]$ über (an und für sich unl. in den genannten Lösungsmitteln und durch Waschen damit von beigemengtem $[Pt(C_4H_9.NC)_2(CN)_2]$ zu befreien). TSCHUGAEFF u. TEEARU (*a. a. O.*, 2645).

	Berechnet	TSCHUGAEFF u. TEEARU. Gefunden nach	(2)		(4)
Pt	47.22	46.78	47.18		47.54
N	13.56			13.73	

4. *Pikrat.* $R(C_6H_2(NO_2)_3O)_2$. — Man gibt Natriumpikrat zur farblosen Lsg. von $RPtCl_4$ in k. W. bei Ggw. von überschüssigem Carbylamin. — Gelber kristallinischer sehr unbeständiger Nd. TSCHUGAEFF u. TEEARU (*a. a. O.*, 572). [Analysen fehlen.]

i) Tetraphenylcarbylaminplato-Salze. $[Pt(C_6H_5.NC)_4]^{\cdot\cdot} = R$. 1. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. — Bimolekular und als $RPtCl_4$, nicht als $[Pt(C_6H_5NC)_2Cl_2]$, wie es die Entdecker [L. RAMBERG (*Platinaföreningar af Fenylkarbylamin och Benzonitril, Lund* 1903; *Ber.* 40, (1907) 2579) und K. A. HOFMANN u. G. BUGGE (*Ber.*

40, (1907) 1776)] taten, aufzufassen. Denn die Verb. gibt beim Versetzen mit $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, namentlich beim Erwärmen, unter Entw. von Geruch nach Isonitril die ber. Menge (gef. 0.1530 g aus 0.2500 g der Ausgangsverbindung, ber. 0.16) $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ (gef. 64.64% Pt, ber. 64.97). Tschugaeff u. Teearu (*a. a. O.*, 569). Ueber die Konstitution läßt sich nichts aussagen. Die Verb. scheint unter den bekannten am nächsten dem „lichtroten" amorphen $[Pt(S(CH_3)_2)_2Cl_2]_x$ von Enebuske (*Lunds Årsskr.* 22, (1886); *J. prakt. Chem.* [2] **38**, (1888) 358, 360) zu stehen (welche Verb. Klason (*J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 24) als das nach seiner Theorie dritte mögliche Isomere des Typus $[PtA_2X_2]$ auffaßt). Es ist möglich, daß in dieser und der isomeren Verb. einmal das C-, ein andermal das N-At. die Koordination am Pt-At. bedingen könnte. Ramberg. — Nach Hofmann u. Bugge (*a. a. O.*, 1774) *Platinchlorür-bis-phenylisonitril.* — 1. Man vermischt eine wss. Lsg. von 6 g K_2PtCl_4 mit 2 ccm äth. Phenylcarbylamin-Lsg. durch starkes Umrühren, filtriert, wäscht mit W., A. und Ae. und trocknet in der Leere über P_2O_5. Quantitative Ausbeute. Hofmann u. Bugge. — 2. Man gibt eine wss. Emulsion von Phenylcarbylamin in kleinen Anteilen unter heftigem Schütteln zu einer Lsg. von überschüssigem K_2PtCl_4, wäscht den Nd. kurz mit W. und A., dann mit Aceton, bis die ablaufende Fl. beim Verdampfen keinen in Chloroform unl. Rest mehr hinterläßt, und endlich mit Chloroform, bis kein oder nur ein ganz kleiner kristallinischer Verdampfungsrückstand bleibt. Ramberg. — Zunächst prachtvoll purpurfarbiges Prod., nach dem Trocknen violettes Kristallpulver von kleinen Prismen. Hofmann u. Bugge. Nach dem Trocknen blauviolettes anscheinend amorphes Pulver, oft in Brocken zusammengeballt, die nach dem Reiben mit einem harten Gegenstand kupferroten Metallglanz annehmen. Das in Chloroform aufgeschlämmte Pulver zeigt rein rote Farbe. Wird beim Erhitzen auf 110° bis 115° zunächst lavendelblau und dann, indem es in $[Pt(C_6H_5.NC)_2Cl_2]$ übergeht, gelblich weiß. Ramberg. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln unl., Hofmann u. Bugge; nicht unverändert l. Löst sich beim andauernden Kochen mit Chloroform oder Aceton unter Umwandlung in $[Pt(C_6H_5.NC)_2Cl_2]$. Anilin und Pyridin lösen beim Erwärmen unter B. von Additions-Prodd. Wss. KCN zers. schon in der Kälte schnell zu $K_2Pt(CN)_4$, KCl und Phenylcarbylamin. Ramberg. Gegen W. und verd. Laugen auffallend beständig. Selbst h. Lsg. von K_2S zers. nur langsam unter Entw. von Phenylcarbylamin. Konz. NH_3 erzeugt ein weißes wl. Pulver, das nach dem Auswaschen außer den organischen Gruppen viel Cl, Pt und NH_3 enthält und zu den „Platosamminen" gehört. [Hier, wie bei der Rk. mit $AgNO_3$ war das Prod. also bereits in das isomere $[Pt(C_6H_5.NC)_2Cl_2]$ umgewandelt. L.] Konz. H_2SO_4 zers. sofort unter B. eines gelben in der Säure l. Körpers. Aus k. $AgNO_3$-Lsg. fällt erst nach mehreren Stunden Ag. Wird beim Befeuchten mit reinem Ae. purpurrot, mit Bzl. blutrot. Hofmann u. Bugge.

		Hofmann u. Bugge.				Ramberg.	
				Gefunden			
H	2.14				2.56		2.18
N	5.95					5.70	5.90
C	35.60				36.90		35.89
Pt	41.28	40.97	40.62				41.51
Cl	15.03			14.60			14.56
$[Pt(C_6H_5.NC)_4]PtCl_4$	100.00						100.04

2. *Platobromid. Bzw. Bromoplatoat.* $RPtBr_4$. — Diese Formel hat die Verb. und nicht die ihr von Ramberg zuerteilte $[Pt(C_6H_5.NC)_2Br_2]$. Tschugaeff u. Teearu. — Darst. aus Phenylcarbylamin und K_2PtBr_4 in ähnlicher Weise wie bei $RPtCl_4$. — Braunviolettes, anscheinend amorphes Pulver. Erhitzen auf 110° oder Kochen mit Chloroform wandelt in $[Pt(C_6H_5.NC)_2Br_2]$ um. In keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel unverändert l. — Gef. 34.87% Pt (ber. 34.73). Ramberg.

k) Tetraaminoacetalplato-Salze. $[Pt(NH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2)_4]^{\cdot\cdot}$ = R. 1. *Chlorid.* RCl_2. — 1. Man behandelt verd. K_2PtCl_4-Lsg. mit Aminoacetal, filtriert vom $[Pt(NH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2)_2Cl_2]$ [s. dieses] ab und verdunstet die Lsg. — 2. Man läßt Aminoacetal auf $[Pt(NH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2)_2Cl_2]$ in wss. Lsg. wirken. — Farblose pseudotetragonale Kristalle. Schmp. 130.5°. $AgNO_3$ fällt sofort das gesamte Cl. $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ setzt um. L. TSCHUGAEFF u. B. ORELKIN (*Compt. rend.* **155**, (1912) 1022). [Analysen fehlen.]

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. — Aus RCl_2 durch K_2PtCl_4. — Rosafarbige dünne Nadeln. Schmp. 127°. Die mol. Leitfähigkeit gibt mit der Formel übereinstimmende Werte: für v = 2000 : 79.7. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ verändert nicht. TSCHUGAEFF u. ORELKIN.

l) Tetrathiacetamidplato-Salze. $[Pt(CH_3.CS.NH_2)_4]^{\cdot\cdot}$ = R. 1. *Sulfat.* RSO_4. — Man erwärmt RCl_2 mit konz. H_2SO_4 und verd. die orangegelbe Lsg. mit W. Die Reindarstellung ist ziemlich schwierig, da bei kurzer Einw. der H_2SO_4 beträchtliche Mengen Cl zurückgehalten werden, bei andauerndem Erwärmen unter B. von SO_2 Zers. eintritt. — Hellgelber kristallinischer Nd., u. Mk. dünne vierseitige Täfelchen, die der Thioharnstoff-Verb. [S. 478] gleichen. Kaum l. in Wasser. N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] **51**, (1895) 249; *J. russ. phys. Ges.* 25, (1893) 565; *C.-B.* **1894**, I, 460). [Analysen fehlen.]

2. *Chlorid.* RCl_2. — Man versetzt w. alkoh. Lsg. von Thiacetamid (4 Mol.) allmählich mit w. verd. Lsg. von K_2PtCl_4 (etwas weniger als 1 Mol.). — Hellgelbes glänzendes Kristallpulver, u. Mk. durchsichtige gut ausgebildete Prismen. Trocken sehr beständig. Wl. in k. W. und A. Konz. HCl fällt aus der gelben Lsg. die unveränderte Verb. aus. Beim längeren Stehen der wss. Lsg. bei mittlerer Temp. und beim Erwärmen tritt leicht Bräunung und Zers. ein. Na_2PtCl_6 gibt mit der frischen wss. Lsg. das unl. $RPtCl_6$ [s. dieses]. K_2PtCl_6, $NaHPO_4$ und $(NH_4)_2C_2O_4$ liefern allmählich amorphe orangegelbe Ndd. NH_3 und Alkalien erzeugen keinen Nd.; die alkal. Lsgg. bräunen sich bald und lassen dann durch Säuren einen anderen Körper in orangegelben amorphen Flocken fallen. KURNAKOFF (*a. a. O.*, 247).

	Berechnet	KURNAKOFF. Gefunden			
Pt	34.45	34.43	34.32		
S	22.62				22.63
Cl	12.55			12.65	

3. *Platinichlorid. Bzw. Chloroplateat.* $RPtCl_6$. — Man fällt RCl_2 durch nicht überschüssiges Na_2PtCl_6, wäscht möglichst schnell mit W., A. und Ae. und trocknet im Exsikkator über H_2SO_4. — Orangegelber Nd. aus mkr. verzweigten Nädelchen. Das trockene läßt sich unverändert aufbewahren. W. und namentlich überschüssiges Na_2PtCl_6 zers. leicht zu einem braunen amorphen Körper. Unl. in W. — Gef. 43.38 % Pt (ber. 43.19). KURNAKOFF (*a. a. O.*, 248).

m) Tetrathioharnstoffplato-Salze. $[Pt(CS(NH_2)_2)_4]^{\cdot\cdot}$ = R. 1. *Nitrat.* $R(NO_3)_2$. — Man erwärmt RSO_4 vorsichtig mit wss. $Ba(NO_3)_2$, filtriert, verdunstet bei Zimmer-Temp. und trocknet über H_2SO_4. — Gelbe große Kristalle. N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] **50**, (1894) 489; *J. russ. phys. Ges.* **25**, (1893) 565; *C.-B.* **1894** I, 460). Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.9770 : 1 : 0.6918; β = 94° 47'. Durch Verdampfung reiner wss. Lsgg. bei gewöhnlicher Temp. gelbe sechsseitige dicke Tafeln nach ϱ {10$\bar{1}$}, begrenzt von m {110}, b {010} und kleinen Flächen von r {101}. Aus unreinen Lsgg. rote sechs-

seitige Prismen m{110}, b{010}, mit einer rhomboederähnlichen Endigung durch q{011} und ρ{$\bar{1}$01}. (110):($\bar{1}$10) = *88° 28′, (110):(10$\bar{1}$) = *67° 38′, (101):($\bar{1}$01) = *70° 32′, (101):(110) = 63° 44′, (011):($\bar{1}$01) = 48° 41′. Deutliche Spaltbarkeit nach b{010}. A. A. MÜLLER bei KURNAKOFF (*Z. Kryst.* **26**, (1896) 626). [Nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1910, III, 556).] Das trockne läßt sich unverändert aufbewahren. KURNAKOFF.

	Berechnet	KURNAKOFF. Gefunden	
Pt	31.30	31.02	
S	20.55		20.87

2. *Sulfat.* RSO_4. — Man fällt wss. RCl_2 mit verd. H_2SO_4, W. J. SELL u. T. H. EASTERFIELD (*Brit. Assoc. Nottingham* **1893**; *Chem. N.* **68**, (1893) 223), KURNAKOFF (*a. a. O.*, 489), oder Alkalisulfaten und trocknet bei 70°. KURNAKOFF. — Reguläre Oktaeder. SELL u. EASTERFIELD. Blaßgelber kristallinischer Nd.; beim Erkalten oder Verd. der Lsg. in konz. H_2SO_4 schwefelgelbe hübsche glänzende Täfelchen. U. Mk. feine vierseitige auf polarisiertes Licht wirkende Täfelchen. Bei 100° kaum Gewichtsverminderung, auf die Dauer Anzeichen der Zers. (Bräunung). Aeußerst wl. in k. und h. W. Zeigt neutrale Rk. Erwärmen mit l. Ba-Salzen gibt $BaSO_4$ und das der Säure entsprechende Salz der Reihe. KURNAKOFF.

	Berechnet	KURNAKOFF. Gefunden						
Pt	32.77	32.22	32.38					
S	26.89			26.77	26.92	26.90		
N	18.82						18.68	18.41

3. *Chlorid.* RCl_2. — 1. Man gibt $PtCl_4$-Lsg. zu sd. Lsg. von Thioharnstoff in verd. HCl, filtriert und versetzt mit konz. HCl. SELL u. EASTERFIELD. — 2. Man versetzt h. gesättigte Thioharnstoff-Lsg. mit konz. h. K_2PtCl_4-Lsg. (nicht umgekehrt), wobei jeder hinzugefügte Tropfen der Lsg. seine rote Farbe verliert und die Fl. hellgelb wird, bis etwa 1 Mol. K_2PtCl_4 auf 4 Mol. $CS(NH_2)_2$ zugefügt ist, und läßt die sehr h. gewordene Lsg. abkühlen. Aus der Mutterlauge kann der gel. gebliebene Anteil durch konz. HCl fast völlig abgeschieden werden. Gibt man mehr als 1 Mol. K_2PtCl_4 hinzu, so beginnen sich platinreichere Verbb. (augenscheinlich Zers.-Prodd. von $[Pt(CS(NH_2)_2)_2Cl_2]$ und $[Pt(CS(NH_2)_2)Cl_2]_2$) auszuscheiden, die ll. in W., orangegelb bis braunrot sind und von den Kristallen der Verb. mit 4 Mol. $CS(NH_2)_2$ leicht mitgerissen werden, indem sie diese dunkler färben (welche Färbung erst nach mehrmaligem Umkristallisieren verschwindet). Durch HCl werden sie aus ihren Lsgg. in Form von dunkelbraunen amorphen Ndd. gefällt. KURNAKOFF (*a. a. O.*, 485). — 3. Kann auch aus der Lsg. von $PtCl_2$ oder von grünem $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ [S. 442] in Ggw. von Thioharnstoff durch Fällung mit HCl erhalten werden. KURNAKOFF. — 4. Man löst cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ oder $[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)Cl_2]$ in Thioharnstoff und fällt die gelbe Lsg. durch HCl. KURNAKOFF (*a. a. O.*, 503).

Kristallinisch in Nadeln. SELL u. EASTERFIELD. Beim langsamen Verdunsten der Lsg. gelbe sechsseitige Prismen mit pseudohexagonaler Symmetrie. Meist einseitig ausgebildete Kristalle, die ihrem Aeußeren nach als Kombinationen eines sechsseitigen Prismas erster Ordnung mit einem deutlich ausgebildeten Pinakoid erscheinen. An einigen Exemplaren wurden auch Pyramiden erster Ordnung als schmale Flächen beobachtet. Wirkt auf polarisiertes Licht in einer zur Ebene des Pinakoids senkrecht stehenden Richtung ein und gehört folglich zu einem Kristallsystem mit niederer Symmetrie als das hexagonale. Die Prismenflächen besitzen eine scharf ausgeprägte Streifung parallel zu den vertikalen Kanten. — Beim Erwärmen auf 200° unverändert; bei weiterem Erhitzen Schmelzen und Zers.; Rückstand metallisches Pt in Form einer lockeren halb geschmolzenen M. — Zwl. in W., fast unl. in A. Beim Erwärmen zll. in W. Die Lsg. wird erst bei anhaltendem heftigem Kochen unter schwach orangegelber Färbung etwas zers. L. in konz. H_2SO_4 beim Erwärmen unter Abspaltung von HCl; beim Abkühlen oder beim Verd. mit W. scheidet sich RSO_4 [s. dieses] aus. Unl. in HCl. — H_2S

gibt in der wss. Lsg. auch bei anhaltendem Einleiten keinen Nd. NH_3, Alkalihydroxyde und -Karbonate erzeugen in der Kälte hellorangegelbe, in W. unl. amorphe Ndd., die wahrscheinlich das Hydrat der Thioharnstoff-Base bzw. deren Karbonat sind. Beim Stehen mit Alkalien bzw. beim Erwärmen zers. sich diese Ndd. leicht unter B. gelbbrauner unl. Körper. Doch läßt sich eine völlige Zers. und B. von Platinsulfid auch durch andauerndes Kochen nur schwer erreichen. Sehr unbeständig gegen Oxydationsmittel (Br, J, HNO_3). Br und J geben zuerst rote Ndd., die sich bei weiterer Zugabe des Reagens oder beim Erwärmen lösen. Die Lsg. enthält sämtlichen S des Thioharnstoffs als H_2SO_4. KJ erzeugt in konz. Lsgg. reichlich dünne goldgelbe Blättchen von $RCl_{x/2}J_{y/2}$ [wo $x + y = 2$], die beim Umkristallisieren aus einer überschüssiges KJ enthaltenden Lsg. vollständig in die orangegelben prismatischen Kristalle von RJ_2 übergehen. Na_2HPO_4 und $K_2C_2O_4$ geben gelblich-weiße kristallinische in W. wl. Ndd. $AgNO_3$ erzeugt in neutralen Lsgg. AgCl, das bald, durch Zers.-Prodd. des gebildeten $R(NO_3)_2$ verunreinigt, gelb wird. $PtCl_4$ und Na_2PtCl_6 geben einen sehr charakteristischen amorphen, beim Erwärmen mit überschüssigem Thioharnstoff l. Nd., dessen Lsg. beim Erkalten rote Kristalle von unreinem RCl_2 ausscheidet. Kurnakoff (*a. a. O.*, 485). — Die Analysen [die nicht angegeben werden] bestätigen die obige Formel. Sell u. Easterfield.

	Berechnet			Kurnakoff. Gefunden		
Pt	34.22	34.08	34.26	34.06		
S	22.46				22.47	
N	19.66					19.98
Cl	12.46		12.78	12.57		

4. *Platinichlorid. Bzw. Chloroplateat.* $RPtCl_6$. — Hat die Formel $PtCl_4,4CS(NH_2)_2,2HCl$. J. E. Reynolds (*J. Chem. Soc.* [II] 7, (1869) 1; *Ann.* **150**, (1869) 233); G. Prätorius-Seidler (*J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 142). Diese Formel entspricht den Eigenschaften der Verb. nicht. Der Unterschied von 2 At. H in beiden Formeln liegt innerhalb der Versuchsfehler der Analysen. [Vgl. das Original, wo auch Angaben über die Konstitution.] Kurnakoff (*a. a. O.*, 492). — 1. Man gibt eine möglichst wenig freie Säure enthaltende Lsg. von H_2PtCl_6 zu einer schwach überschüssigen von Thioharnstoff, wäscht schnell mit W., dann mit A., preßt zwischen Papier und trocknet bei höchstens 80°. Reynolds. — 2. Man vermischt kalt gesättigte Lsgg. von $PtCl_4$ und Thioharnstoff. Prätorius-Seidler. — 3. Man mischt k. Lsgg. von RCl_2 und $PtCl_4$ oder Na_2PtCl_6 und trocknet im Exsikkator über H_2SO_4. Kurnakoff (*a. a. O.*, 491). — Nach (1) roter voluminöser stark kristallinischer Nd.; u. Mk. eigentümlich federartig aussehende lange prismatische Kristalle. Reynolds. Nach (2) dunkelrote mkr. Prismen. Prätorius-Seidler. Nach (3) dunkelroter Nd. von mkr. gefiederten Kristallen. Kurnakoff. Das völlig trockene und von $PtCl_4$ gänzlich freie [das schnell mit W., A. und Ae. gewaschene, Kurnakoff] läßt sich ganz gut [ziemlich lange, Kurnakoff] aufbewahren. Reynolds. Das feuchte wird sehr leicht zers. Reynolds; Kurnakoff. Schm. unter Zers. bereits unterhalb 100°. Unl. in W. [auch Kurnakoff], A. und Aether. Prätorius-Seidler.

		Reynolds. (1)			Prätorius-Seidler. (2)	Kurnakoff. (3)				
C	5.26				5.29					
S	14.03		13.95		14.24					13.84
N	12.26		12.22		12.30					
H	1.97				2.04					
Pt	43.15	43.18		42.94	43 18	43.36		43.26		
Cl	23.33		22.62		23 30		23.24		23.52	
$[Pt(CS(NH_2)_2)_4]PtCl_6$	100.00				100.35					

5. *Bromid.* RBr_2. — Man sättigt RCl_2-Lsg. mit NaBr, krist. aus NaBr enthaltendem W. um und trocknet über H_2SO_4. — Gelbes Kristallpulver. N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] **50**, (1894) 488).

	Berechnet	Kurnakoff. Gefunden	
Pt	29.59	29.47	29.66
Br	24.28		24.75

6. *Jodid.* RJ_2. — Man fällt konz. RCl_2-Lsg. mit KJ und krist. aus überschüssigem KJ um. — Orangegelbe prismatische Kristalle. KURNAKOFF (*a. a. O.*, 485).

7. *Rhodanid.* $R(SCN)_2$. — Man gibt zur orangegelben Lsg. von $K_2Pt(SCN)_4$ Thioharnstoff und dampft ein. — Braungelbe in W. zll. Täfelchen. KURNAKOFF (*a. a. O.*, 488).

	Berechnet	Kurnakoff. Gefunden	
Pt	31.71	31.70	
S	31.22		31.23

8. *Pikrat.* $R(C_6H_2(NO_2)_3O)_2$. — Aus h. W. in goldgelben irisierenden in k. W. swl. Nadeln. SELL u. EASTERFIELD.

n) Tetraalkylthioharnstoffplato-Salze. **$[Pt(U)_4]^{\cdot\cdot}$**-Verbindungen. n[1]) *Allgemeines.* — Die Verbb. des Typus $[Pt(U)_4Cl_2]$, wo U einen substituierten Thioharnstoff darstellt, sind gelbe kristallinische Körper, die in h. W. und A. ll. sind, beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 HCl abspalten und Lsgg. der Sulfate liefern, die sich beim Erkalten als vierseitige wasserlösliche Täfelchen abscheiden. Na_2PtCl_6 erzeugt meist orangegelbe amorphe Ndd. Vgl. bei $[Pt(CSN_2H_3(CH_3))_4]Cl_2$; $[Pt(CSN_2H_3(C_2H_5))_4]Cl_2$; $[Pt(CSN_2H_2(C_2H_5)_2)_4]Cl_2$; $[Pt(CSN_2H(C_2H_5)_3)_4]Cl_2$. Auch Phenyl- und Diphenylthioharnstoff liefern ähnliche Verbb., gelbe in W. wl. Ndd. Doch kristallisieren diese Verbb. viel schwieriger als die Derivate der Fettreihe. — $[Pt(CS(NH_2)(NH(CH_3)))_4]SO_4$ kann krist. nicht erhalten werden. KURNAKOFF (*a. a. O.*, 499).

n[2]) *Tetramonoalkylthioharnstoffplato-Chloride.* **$[Pt(CS(NH_2)(NH.C_nH_{2n+1}))_4]Cl_2$.** 1. *Tetramonomethylthioharnstoffplato-Chlorid.* $[Pt(CS(NH_2)(NH.CH_3))_4]Cl_2$. — Man tropft K_2PtCl_4-Lsg. in die Lsg. des Thioharnstoffs, wobei anfänglich ein rosenroter Nd. der Verb. mit 2 Mol. Harnstoff entsteht, der beim Umschütteln oder Erwärmen verschwindet, und verdampft die gelbe Lsg. — Gelbe ziemlich dicke tafelförmige Kristalle, die sich aus ihren Lsgg. äußerst langsam abscheiden. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] **50**, (1894) 499).

	Berechnet	Kurnakoff. Gefunden	
Pt	31.15		31.16
Cl	11.34	11.36	

2. *Tetramonoaethylthioharnstoffplato-Chlorid.* $[Pt(CS(NH_2)(NH(C_2H_5)))_4]Cl_2$. — Wird ähnlich wie 1. erhalten. — Gelbe in k. W. wl. Kristallkörner. KURNAKOFF.

	Berechnet	Kurnakoff. Gefunden	
Pt	28.59	28.19	28.57
Cl	10.41	10.44	

3. *Tetramono-iso-undecylthioharnstoffplato-Chlorid.* $[Pt(CS(NH_2)(NH(CH.CH_3.C_9H_{19})))_4]Cl_2$. — Man mischt die ber. Mengen des Thioharnstoffs in A. und von K_2PtCl_6 in sehr wenig W., erwärmt, wobei der zuerst gebildete rosafarbige Nd. allmählich verschwindet, läßt die gelbe Fl. erkalten, wäscht mit W. und dann mit Ae. und krist. aus A. um. — Reingelbe unkristallinische

Krusten. Schm. bei 200° zu einer roten Fl., nachdem es einige Grade tiefer schon weich geworden ist. Sll. in w. A. — Gef. 16.52% Pt (ber. 16.37). G. Ponzio (*Gazz. chim. ital.* 24, (1894) II, 286).

n[3]) *Tetradialkylthioharnstoffplato-Chloride.* $[Pt(CS(NH(C_nH_{2n+1}))_2)_4]Cl_2$.
1. *Tetradiaethylthioharnstoffplato-Chlorid.* $[Pt(CS(NH(C_2H_5))_2)_4]Cl_2$. — Aus den Bestandteilen ähnlich wie 2. — Aus h. W. gelbe glänzende rhomboidale Täfelchen. Kurnakoff.

	Berechnet	Kurnakoff. Gefunden	
Pt	24.55	24.38	24.55
Cl	8.90	9.26	8.85

2. *Tetradi-iso-undecylthioharnstoffplato-Chlorid.* $[Pt(CS(NH(CH.CH_3.C_9H_{19}))_2)_4]Cl_2$. — Man löst nach Kurnakoff (*J. russ. phys. Ges.* 25, (1893) 565) den Thioharnstoff in A., behandelt ihn mit der ber. Menge K_2PtCl_4 in wenig W., kocht, wobei der zuerst gebildete rosafarbige Nd. (wahrscheinlich $[Pt(CS(NH(CH.CH_3.C_9H_{19}))_2)_2Cl_2]$) sich zu einer rein gelben Lsg. löst, verdampft die Fl. und wäscht den Rückstand mit einem sd. Gemisch gleicher Vol. A. und W. und dann mit reinem W. — Orangefarbiges Pulver. Schmp. etwa 60°. Sll. in sämtlichen organischen Mitteln. — Gef. 10.49% Pt (ber. 10.77). Ponzio (*a. a. O.*, 287).

n[4]) *Tetratriaethylthioharnstoffplato-Chlorid.* $[Pt(CS(NH(C_2H_5))(N(C_2H_5)_2))_4]Cl_2$. — Aus den tief orangegelben Mutterlaugen von $[Pt(CS(NH(C_2H_5))(N(C_2H_5)_2))_2Cl_2]$. Trocknen zwischen Filtrierpapier. — Orangerote strahlig verwachsene Kristalle. Unl. in W. und A. Eins der beständigsten Prodd. der Anlagerung von Thioharnstoff an Metallsalze. Kurnakoff (*a. a. O.*, 500).

	Berechnet	Kurnakoff. Gefunden	
Pt	21.53	21.14	
Cl	7.84		8.05

o) Tetraxanthogenamidplato-Salze. $[Pt(NH_2.CS.OC_2H_5)_4]^{..}$ = R.
1. *Sulfat.* RSO_4. — Man läßt H_2SO_4 auf gepulvertes RCl_2 einwirken und verd. die gelbe Lsg. mit W. — Vierseitige Blättchen. L. in Alkohol. N. Kurnakoff (*J. prakt. Chem.* [2] 51, (1895) 253; *J. russ. phys. Ges.* 25, (1893) 565; *C.-B.* 1894, I, 460). [Nähere Angaben fehlen.]

2. *Chlorid. Mit Kristallalkohol.* RCl_2,C_2H_5OH. — Man gibt K_2PtCl_4-Lsg. zu einem großen Ueberschuß einer w. alkoh. Lsg. von Xanthogenamid, schüttelt oder erwärmt, bis der zunächst entstandene gelbliche amorphe Nd. verschwunden ist, versetzt die orangegelb gewordene Lsg. mit HCl, läßt eine zeitlang stehen, reinigt die Verb. durch Waschen mit HCl und Lösen in w. A. und verdunstet die alkoh. Lsg. langsam. — Hellgelbe durchsichtige pyramidenförmige ziemlich große Kristalle. Monoklin prismatisch. $a:b:c = 0.8920:1:1.1232$; $\beta = 101°49'$. Bipyramidale Kombination der Formen: o{111} und ω{11$\bar{1}$} vorherrschend, untergeordnet c{001}, b{010}, m{110}. (111):(001) = *52° 42', ($\bar{1}$11):(001) = 66° 0', (111):(1$\bar{1}$1) = *63° 56', (111):(110) = *28° 19', (11$\bar{1}$):(110) = 32° 58'. Nach P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* 1910, III, 556). Verliert beim Trocknen im Exsikkator oder im Luftbade bei 70° an Gew. (entsprechend 1 Mol. Kristallalkohol) und wird matt, behält jedoch die Kristallform. Konz. H_2SO_4 entwickelt aus der gepulverten Verb. HCl und bildet eine gelbe Lsg., aus der sich bei Verd. mit W. RSO_4 ausscheidet. Ll. in A.; schwerer l. in W., Bzl. und Chloroform. Beim Erwärmen der wss. Lsg. erfolgt ziemlich leicht Zers. unter B. brauner teerartiger Prodd. NH_3 und Alkalien rufen eine gelbe Trübung hervor, die im Ueberschuß des Fällungsmittels l. ist. $NaHPO_4$, $(NH_4)_2C_2O_4$

und K_2PtCl_4 geben gelbe Ndd. Na_2PtCl_6 liefert mit der alkoh. Lsg. $RPtCl_6$. Kurnakoff (*a. a. O.*, 253).

	Berechnet	Kurnakoff. Gefunden					
Pt	26.62	26.51	26.48				
S	17.49				17.50	17.63	
Cl	9.69						9.97
C_2H_5OH	6.28			6.14			

3. *Platinichlorid. Bzw. Chloroplateat.* $RPtCl_6$. — Hat die Formel $PtCl_4$, $2NH_2.CS.OC_2H_5 + PtCl_2,2NH_2.CS.OC_2H_5$. H. Debus (*Ann.* 72, (1849) 15). — 1. Man versetzt alkoh. Lsg. von Xanthogenamid mit $PtCl_4$ (die Fällung dauert mehrere Tage an, ist aber zuletzt nicht mehr rein.) und trocknet in der Leere über H_2SO_4. Debus. — 2. Man mischt alkoh. Lsgg. von Na_2PtCl_6 mit einem bedeutenden Ueberschuß von RCl_2,C_2H_5OH. Kurnakoff (*a. a. O.*, 254). — Nach (1) gelber kristallinischer, Debus, nach (2) orangegelber Nd. von mkr. vierseitigen Täfelchen. Kurnakoff. Bei 120° zers. unter B. eines übel riechenden Oels. Debus. Unl. in Wasser. Debus; Kurnakoff. Unl. in A. und Ae. Konz. H_2SO_4 wirkt in der Kälte nicht, in der Wärme sehr wenig ein. KOH, HNO_3 und HCl verändern nicht. Königswasser löst. Debus.

	Berechnet	nach	Debus. (1)	Gefunden		Kurnakoff. (2)
S	12.46		13.35			12.44
C	14.01	13.97	13.39			
H	2.72	2.69	2.72			
Pt	38.43	38.04	38.26	37.85	38.14	
Cl	20.69	19.08	23.30			

A³. *Sulfinverbindungen.*

Uebersicht: a) Tetraalkylsulfinplato-Salze, $R = [Pt((C_nH_{2n+1})_2S)_4]^{\cdot\cdot}$, S. 482 — b) Diaethylensulfinplato-Salze, $R = [Pt(S(C_2H_4)_2S)_2]^{\cdot\cdot}$, S. 485. — c) Didialkyldithioalkylenglykolaetherplato-Salze, $R = [Pt(A.S.C_nH_{2n}.S.A)_2]^{\cdot\cdot}$, S. 485. — d) Didiaethyldithiooxydiaethylglykolaetherplato-Salze, $R = [Pt(C_2H_5.S.CH_2.CH(OH).CH_2.S.C_2H_5)_2]^{\cdot\cdot}$, S. 490. — e) Sonstige Dithioglykolaether-Verbb., S. 490.

a) T e t r a a l k y l s u l f i n p l a t o - S a l z e. $\mathbf{[Pt((C_nH_{2n+1})_2S)_4]X_2}$.
a¹) *Tetramethylsulfinplato-Salze.* $\mathbf{[Pt((CH_3)_2S)_4]^{\cdot\cdot} = R}$. 1. *Allgemeines.* — Das Radikal R scheint eine etwas größere Beständigkeit zu besitzen als die übrigen Alkyldisulfine. — Die farblose Lsg. von RSO_4 gibt mit KCl keine Fällung; mit KBr nach kurzer Zeit, doch erst in einigen Tagen quantitativ, mit KJ sogleich Fällungen der Bromide und Jodide von $R^{\cdot\cdot}$. Demzufolge ist das in W. ll. RCl_2 verhältnismäßig beständig. KCl gibt auch beim Erhitzen der Lsg. von RSO_4 auf 80° keine Fällung, wohl aber sogleich nach längerem Erhitzen bis nahe zum Kochen, wobei also die 2 Mol. $(CH_3)_2S$ wieder völlig abgeschieden werden. Die Ausscheidung von $[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2]$ erfolgt auch beim freiwilligen Verdunsten der Lsg. an freier Luft. Die aus Lsgg. von $R(NO_3)_2$ [s. dieses] und RSO_4 sich absetzenden Kristalle bestehen wenigstens zum Teil aus unzers. Salz des obigen Radikals. C. Enebuske (*Acta Lund.* 22, (1886/87) No. 2, 19 [I]) und bei C. W. Blomstrand (*J. prakt. Chem.* [2] **38**, (1888) 362 [II]).

2. *Platonitrit. Bzw. Nitroplatoat.* $RPt(NO_2)_4$(?). — Nicht existenzfähig, oder nur äußerst unbeständig. — Statt dieser zu erwartenden Verb. wurde aus $K_2Pt(NO_2)_4$ und Methylsulfin, aus $[Pt((CH_3)_2S)_4]Cl_2$ und überschüssigem $NaNO_2$ und aus $[Pt((CH_3)_2S)_2(NO_2)_2]$ und überschüssigem Methylsulfin stets das monomere $[Pt((CH_3)_2S)_2(NO_2)_2]$ [Näheres dort] erhalten. L. Tschugaeff u. W. Chlopin (*Z. anorg. Chem.* 82, (1913) 415 [I]).

3. *Nitrat.* $R(NO_3)_2$. — Man zers. RCl_2-Lsg. mit $AgNO_3$ und trocknet die zuletzt abgesetzten Kristalle bei 15°. — Die Verb. verliert nach längerer Zeit 2 Mol. $(CH_3)_2S$. Sie enthält nach 24 stündigem Liegen auf Filtrierpapier schon 37.54% Pt, nach 12 stündigem Trocknen bei 40° 39.59% Pt, wird aber erst

nach längerer Zeit völlig geruchlos. — Gef. 36.72 % Pt, 19.11 S (ber. 34.39, 22.57). ENEBUSKE (I, 20; II, 362).

4. *Sulfat.* RSO_4. — Als farblose Lsg. durch Zers. von RCl_2 mit Ag_2SO_4. ENEBUSKE (I, 19; II, 362).

5. *Chlorid.* RCl_2. — Man schüttelt 7.8 g $[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2]$ mit 40 ccm W. und 2 Mol. $(CH_3)_2S$, wobei man zuerst eine wachsähnliche M. und schließlich eine schwach gelbliche Lsg. der Verb. erhält. [Weitere Angaben s. unter 1.] ENEBUSKE.

6. *Platinchloride. Bzw. Chloroplatate.* α) *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. — Von den drei beim Schütteln einer Lsg. von K_2PtCl_4 mit 2 Mol. Methylsulfin erhaltenen Prodd. stellt das rote die vorliegende Verb. dar. BLOMSTRAND mit ENEBUSKE (I, 26; II, 359) und P. KLASON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 6, 25; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 24) gaben diese Annahme auf, weil bei Einw. von K_2PtCl_4 auf RCl_2 auch die beiden anderen Modifikationen von $[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2]$ [s. dieses] entstanden. Die B. dieser Nebenprodukte erklärt sich aber dadurch, daß bei der Darst. nicht reines RCl_2 benutzt werden konnte, sondern nur eine Lsg., in der das folgende Gleichgewicht herrschte: $[Pt((CH_3)_2S)_4]Cl_2 \leftrightarrows [Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2] + 2(CH_3)_2S$. L. TSCHUGAEFF u. W. SUBBOTTIN (*Ber.* 43, (1910) 1201). Ist monomer und hat die Konstitution $((CH_3)_2S)_2 \equiv Pt = Cl_2$. KLASON. Enthält 2 Mol. cis-$[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2]$ auf 1 Mol. trans-$[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2]$ und hat vielleicht die Konstitution $Pt((CH_3)_2S.Cl.Cl.Pt.(CH_3)_2S.(CH_3)_2S.Cl)_2$. ENEBUSKE (I, 27; II, 360). — Man schüttelt eine [k. verd., etwa 2 bis 3 %ige, TSCHUGAEFF u. SUBBOTTIN (*a. a. O.*, 1202)] Lsg. von K_2PtCl_4 mit 2 Mol., ENEBUSKE, mit der ber. Menge Methylsulfin (1 Mol.) etwa eine Stunde lang und reinigt durch Auswaschen mit W., A. und Chloroform. TSCHUGAEFF u. SUBBOTTIN. Um die Verb. als fast alleiniges Prod. zu erhalten, muß die K_2PtCl_4-Lsg. verd. sein und auf etwa 10° gehalten werden. Die Verb. kann wegen ihrer völligen Unlöslichkeit in Chloroform leicht auch aus einem Gemisch mit trans- und cis-$[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2]$ erhalten werden. KLASON. — Rot, amorph. Völlig unl. in Chloroform. Sehr beständig gegen Reagentien. Geht beim Stehen in einigen Tagen oder schneller beim Erwärmen auf 50° in trans- und cis-$[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2]$ [s. diese] über. ENEBUSKE. Gibt bei dieser Umwandlung nur die cis-Verb., wenn der Uebergang bei möglichst niedriger Temp. erfolgt (schon bei gewöhnlicher Temp. in einigen Monaten, schneller bei etwa 45°). KLASON. Wss. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ führt die rötliche Farbe beim Umschütteln nach einigen Minuten in Grün über; nach 3- bis 4-stündigem Schütteln entsteht ein Nd. von reinem $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ [S. 442]. Im Filtrat läßt sich etwas überschüssiges $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $(CH_3)_2S$ und RCl_2 nachweisen. Die Rk. verläuft annähernd quantitativ nach $[Pt((CH_3)_2S)_4]PtCl_4 + [Pt(NH_3)_4]Cl_2 = [Pt((CH_3)_2S)_4]Cl_2 + [Pt(NH_3)_4]PtCl_4$. TSCHUGAEFF u. SUBBOTTIN.

	Berechnet		ENEBUSKE. Gefunden	
Pt	50.00	50.00	49.94	50.10
S	16.41	16.06		
Cl	18.20			18.72

β) *Platinichlorid. Bzw. Chloroplateat.* $RPtCl_6$. — Man schüttelt 2 Mol. Methylsulfin mit 1 Mol. H_2PtCl_6 in wss. Lsg., filtriert, wäscht mit W., A. und Chloroform und trocknet über H_2SO_4. — Blaßrötlicher reichlicher undeutlich kristallinischer Nd. Wird beim Erwärmen auf 110° bis 115° zunächst dunkelrot und dann plötzlich gelb; man erhält ein durch Kristallisieren aus Chloroform trennbares Gemenge von $[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2]$ und $[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_4]$ [s. diese]. Unl. in W. und in den gewöhnlichen organischen Mitteln. Außerordentlich beständig gegen Reagentien, besonders gegen Säuren. Beim zuerst gelinden und dann bis zur Siedehitze gesteigerten Erwärmen mit $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ finden die Rkk. statt: 1. $[Pt((CH_3)_2S)_4]PtCl_6 + [Pt(NH_3)_4]Cl_2 = [Pt(NH_3)_4]PtCl_6 + [Pt((CH_3)_2S)_4]Cl_2$; 2. $[Pt(NH_3)_4]PtCl_6 + [Pt(NH_3)_4]Cl_2 = [Pt(NH_3)_4]PtCl_4 + [Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$; 3. $[Pt((CH_3)_2S)_4]Cl_2 = 2(CH_3)_2S +$

$[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2]$. L. TSCHUGAEFF u. J. BENEWOLENSKY (*Z. anorg. Chem.* 82, (1913) 421).

	Berechnet	Tschugaeff u. Benewolensky. Gefunden		
S	15.07		15.17	
Pt	45.84	45.60		
Cl	24.99			24.80

7. *Platobromid. Bzw. Bromoplatoat.* $RPtBr_4$. — Aus $(CH_3)_2S$ und K_2PtBr_4. — Grau, unl. Sehr unbeständig. Geht schon bei gewöhnlicher Temp. in $[Pt((CH_3)_2S)_2Br_2]$ [s. dieses] über. L. TSCHUGAEFF u. D. FRÄNKEL (*Compt. rend.* 154, (1912) 35). [Analysen fehlen.]

8. *Pikrat.* $R(C_6H_2(NO_2)_3O)_2$. — Man versetzt wss. RCl_2 mit Natriumpikrat, saugt ab, wäscht sorgfältig mit W., A. und Ae. und trocknet über H_2SO_4. — Hellgelb. Zerfällt beim Erhitzen ohne zu schm. unter Verpuffen. Fast unl. in k. W., wl. in h. Beim Abkühlen der h. Lsg. oder besser beim Reiben der Gefäßwandungen mit einem Glasstab kristallisieren gelbe Schuppen. Bei Ggw. von überschüssigem Natriumpikrat völlig unl. in W. Die mol. Leitfähigkeit der Lsg. von 1 g-Mol. in 2000 bzw. 4000 l W. ist bei 25° 185.8 bzw. 219.6. Methylalkohol färbt sich beim Schütteln mit der Verb. in der Kälte gelb, ohne jedoch merklich zu lösen; in der Hitze ist die Löslichkeit etwas größer. Unl. in Ae. und Chloroform. Konz. Säuren zers. beim Erhitzen. L. TSCHUGAEFF u. W. CHLOPIN (*Z. anorg. Chem.* 86, (1914) 252 [II]).

9. *Nitroprussidat.* $RFe(CN)_5NO$. — Konnte nur einmal in reinem Zustand erhalten werden. Die Lsg. von RCl_2 trübt sich beim Versetzen mit Nitroprussidnatrium sofort, wird aber bei einem großen Ueberschuß von $Na_2(Fe(CN)_5NO)$ wieder klar. Der einmal erhaltene in W. und organischen Lösungsmitteln unl. Nd. von braunen glänzenden Tafeln hatte nach dem Auswaschen und Trocknen die Zus. 41.32 % Pt + Fe_2O_3, 29.29 Pt, 8.35 Fe (ber. 41.68, 29.58, 8.47). TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (II, 248).

a²) *Tetraaethylsulfinplato-Salze.* $[Pt((C_2H_5)_2S)_4]^{\cdot\cdot} = R$. 1. *Platonitrit. Bzw. Nitroplatoat.* $Pt(NO_2)_4$ (?). — Konnte ebensowenig wie die entsprechende Methyl-Verb. [S. 482] erhalten werden. L. TSCHUGAEFF u. W. CHLOPIN (*Z. anorg. Chem.* 82, (1913) 416 [I]).

2. *Pikrat.* $R(C_6H_2(NO_2)_3O)_2$. — Entsprechend der Methyl-Verb. [S. oben]. Die Ggw. von Methylalkohol verhindert die Fällung. TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (II, 253). [Nähere Angaben fehlen.]

a³) *Tetrapropylsulfinplato - Platochlorid. Bzw. -Chloroplatoat.* $[Pt((C_3H_7)_2)S_4]PtCl_4$. — Hat die Formel $Pt((C_3H_7)_2S.(C_3H_7)_2S.Cl.Cl.)_2Pt$. [Näheres über diese Konstitution im Original.] — Man löst cis-$[Pt((C_3H_7)_2S)_2Cl_2]$ in wasserhaltigem A., dampft ab und krist. um. — Lichtgelbe dünne schlecht ausgebildete rhombische Blätter. C. RUDELIUS (*Lunds Årsskr.* [II] 22, (1886/87) No. 4, 28); bei C. W. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 501). Rhombische, uneben begrenzte und daher nicht meßbare Tafeln. Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Tafelfläche, parallel der längeren Begrenzungskante. Erste Mittellinie normal zur Tafelfläche. Rhombische Dispersion; Achsenwinkel in Glas 78° für Rot, 75° für Violett. WEIBULL (*Z. Kryst.* 14, (1888) 125). Schmp. 63°. Sll. in den gewöhnlichen Mitteln. RUDELIUS.

	Berechnet	Rudelius. Gefunden		
S	12.75			12.37
Pt	38.84	38.50	38.66	
Cl	14.14		13.93	

a[4]) *Tetrabutylsulfinplato-Platochlorid. Bzw. -Chloroplatoat.* $[Pt((C_4H_9)S)_4]PtCl_4$. *α) Mit Normal-Butyl.* — Hat die Formel $Pt((C_4H_9)_2S.(C_4H_9)_2S.Cl.Cl)_2Pt$. — Unmittelbar neben trans- und cis-$[Pt((C_4H_9)_2S)_2Cl_2]$ oder aus der Lsg. von $[Pt((C_4H_9)_2S)_4]Cl_2$ und K_2PtCl_4. — Bei gewöhnlicher Temp. kaum fest. Schmp. 17° bis 20°. Ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. H. LÖNDAHL (*Lunds Årsskr.* [II] 24, (1887/88) 4); bei BLOMSTRAND (*a. a. O.*, 514).

	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden
Pt	34.95	34.47
S	11.47	10.73
Cl	12.72	12.74

β) Mit Iso-Butyl. — [WEIBULL (*a. a. O.*, 137) bezeichnet das von LÖNDAHL γ-Chlorid genannte Prod., das dem Typus $[PtS_4]PtCl_4$ angehört, als α-Chlorid, sodaß die folgenden kristallographischen Daten, die er für α-$PtCl_2,2(C_4H_9i.)_2S$ angibt, wohl hierher gehören. L.] — Dünne rechtwinkelige Täfelchen mit schlecht ausgebildeten Flächen. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu einer Tafelfläche und parallel der größeren Begrenzungskante. Schmp. 75°. WEIBULL.

b) Diaethylensulfinplato-Salze. $[Pt(S(C_2H_4)_2S)_2]^{··} = R$. — Der Entdecker der Reihe, H. LÖNDAHL (*Lunds Årsskr.* [II] 27, (1890/91), No. 3, 33) gibt die Formel mit dem doppelten Mol., ähnlich wie er die doppelten Mol. auch für die Reihe $[Pt(S(C_2H_4)S)X_2]$ und für $[Pt(S(C_2H_4)_2S)Cl_4]$ annimmt.

1. *Sulfat.* RSO_4. — Man gibt zu wss. RCl_2 die aeq. Menge Ag_2SO_4. — Aus wss. Lsg. Aggregate von farblosen schiefen prismatischen Tafeln. Riecht nach Aethylensulfin. Zers. sich an der Luft recht langsam, schneller im Exsikkator. — Gef. 31.74 % Pt, 25.64 S (ber. 31.40, 25.77). LÖNDAHL (*a. a. O.*, 35).

2. *Chlorid.* RCl_2. — Man erhitzt $[Pt(S(C_2H_4)_2S)Cl_2]$ mit etwas mehr als der ber. Menge Aethylensulfin unter W. auf dem Wasserbade, filtriert und läßt die gelbe Lsg. verdunsten. — Hellgelbe deutlich kristallinische M. U. Mk. konnten einzelne sechsseitige Tafeln erkannt werden. Gibt beim Aufbewahren Aethylensulfin ab, indem es unter B. von $[Pt_2(S(C_2H_4)_2S)_3Cl_2]Cl_2$ [s. dieses] als Zwischen-Prod. in $[Pt(S(C_2H_4)_2S)Cl_2]$ übergeht. — Gef. sofort nach der Darst. 38.78 % Pt (ber. 38.54). LÖNDAHL (*a. a. O.*, 33).

3. *Bromid.* RBr_2. — Man gibt KBr zu konz. RCl_2-Lsg. — Hellgelbes Kristallpulver; u. Mk. gut ausgebildete sechsseitige längliche Tafeln; aus der Mutterlauge noch Prismen. Gibt schon bei gewöhnlicher Temp. Aethylensulfin ab. Geht bei 100° ziemlich schnell in $[Pt(S(C_2H_4)_2S)Br_2]$ über. Wl. in W.; unl. in A., Ae. und Chloroform. — Gef. 32.93 % Pt, 21.34 S, 26.8 Br (ber. 32.77, 21.51, 26.89). LÖNDAHL (*a. a. O.*, 34).

4. *Jodid.* RJ_2 (?). — Man gibt KJ zu RCl_2-Lsg. — Kristallinischer Nd. Zers. sich beim Trocknen sehr schnell. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 35).

c) Didialkyldithioalkylenglykolaetherplato-Salze. $[Pt(A.S.C_nH_{2n}.S.A)_2]X_2$. c[a]) *Allgemeines.* — [In diesen Verbb. ist ein Mol. des Dithioglykoläthers koordinativ zweiwertig.] — Der Beständigkeitsgrad der PtX_4-Verbb. hängt von der Natur des Säureradikals X ab und nimmt in der Reihe der Halogen-Verbb. beim Uebergang von Cl über Br zum J merklich ab: Die Chloride gehen bei höheren Tempp. in Verbb. der Formel $[PtS''Cl_2]$ über, die Bromide viel leichter, und von den Jodiden scheinen die dimeren Modifikationen überhaupt nicht existenzfähig zu sein. L. TSCHUGAEFF u. W. CHLOPIN (*Z. anorg. Chem.* 82, (1913) 402 [I]). Durch Natriumpikrat erhält man aus sämtlichen wss. Lsgg. von $[Pt(S'')_2]X_2$ wl. Pikrate der Formel $[Pt(S'')_2](C_6H_2(NO_2)_3O)_2$. TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (*Z. anorg. Chem.* 86, (1914) 252 [II]). Auch mit Phosphorwolframsäure geben die Lsgg. weiße voluminöse amorphe Ndd. Ferner erhält man mit Na_2OsCl_6 gelbes unl., bei längerem Stehen schwarz werdendes $[Pt(S'')_2]OsCl_6$, mit Na_3RhCl_6 rosafarbiges

wl. $[Pt(S'')_2]_3(RhCl_6)_2$, mit Na_2PdCl_4 rosafarbiges $[Pt(S'')_2]PdCl_4$ (?). TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (II, 255).

c[b]) *Dialkyldithioäthylenglykolätherplato-Salze.* $[Pt(C_nH_{2n+1}.S.C_2H_4.S.C_nH_{2n+1})_2]X_2$. c[b,1]) *Methyl-Verbindungen.* $[Pt(CH_3.S.C_2H_4.S.CH_3)_2]^{..} = R$. 1. *Platonitrit. Bzw. Nitroplatoat.* $RPt(NO_2)_4$. — Man schüttelt verd. $K_2Pt(NO_2)_4$-Lsg. mit dem freien Dithioaether. — Gelblicher undeutlich kristallinischer Nd., der nach dem Umkristallisieren aus h. W. auch noch sehr schwach gefärbt ist und unter starker Zers. bei 214.5° bis 215° schm. Durch mehrmaliges Auswaschen mit Ae. kann man ein fast farbloses Prod. erhalten. Wandelt sich schon in der Kälte beim mehrstündigen Schütteln mit überschüssigem Dithioaether und nachträglichem Eindampfen der Lsg. in das monomere $[PtS''(NO_2)_2]$ um. Swl. in k. W. und A.; leichter l. in h. W. 100 g Lsg. in Methylalkohol enthalten bei 25° 0.012 g. Gibt nach dem Kochen mit einer Lsg. von $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ [S. 437] beim Erkalten gelbe Nadeln von $[Pt(NH_3)_4]Pt(NO_2)_4$ [S. 433], die nach gutem Auswaschen mit W. auf Zusatz von K_2PtCl_4 grünes $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ [S. 442] liefern. — Gef. 47.58% Pt (ber. 47.65). TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (I, 408).

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. — Man schüttelt den Dithioaether mit der ber. Menge K_2PtCl_4 (1 Mol.) in 4 bis 5%ig. wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp., bis die Lsg. fast farblos geworden ist (½ Stunde), filtriert, wäscht nacheinander mit W., A. und Chloroform und trocknet im Vakuumexsikkator. — Pfirsichroter reichlicher Nd., u. Mk. kleine Nädelchen. Wandelt sich beim Erwärmen in das isomere $[PtS''Cl_2]$ um. So gut wie unl. in W. und den gewöhnlichen organischen Mitteln. Bildet mit einer Lsg. von $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ grünes $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$. L. TSCHUGAEFF u. A. KOBLJANSKI (*Z. anorg. Chem.* 83, (1913) 14). [Analysen fehlen.]

3. *Nitroprussidat.* $R(Fe(CN)_5NO)$. — Man versetzt RCl_2-Lsg. (erhalten durch Zugabe von $CH_3.S.C_2H_4.S.CH_3$ zu $[Pt(CH_3.S.C_2H_4.S.CH_3)Cl_2]$) mit überschüssigem festem Nitroprussidnatrium, saugt den Nd. (der sich hier viel langsamer als bei der Aethyl-Verb. abscheidet) ab, wäscht sorgfältig mit W., A. und Ae. und trocknet über H_2SO_4. — Rötlichbraune zu Drusen angesammelte Kristalle. Zers. sich beim Erhitzen ohne zu schm. Wl. in k., leichter l. in h. W. Die mol. Leitfähigkeit der Lsg. von 1 g-Mol. in 1000 bzw. 2000 l W. beträgt bei 25° 191.0 bzw. 210.0. L. in konz. Säuren, noch leichter beim Kochen. Auch verd. Säuren greifen, aber schwächer, an. Unl. in A., Chloroform und Aether. TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (II, 246).

	Berechnet	TSCHUGAEFF u. CHLOPIN. Gefunden
$Pt + Fe_2O_3$	41.94	41.89
Pt	29.76	29.78
Fe	8.52	8.47

c[b,2]) *Aethyl-Verbindungen.* $[Pt(C_2H_5.S.C_2H_4.S.C_2H_5)_2]^{..} = R$. 1. *Platonitrit. Bzw. Nitroplatoat.* $RPt(NO_2)_4$. — Sehr beständig. Läßt sich durch Erhitzen für sich oder durch Aufkochen mit W. nicht in die monomere Verb. der Formel $[PtS''(NO_2)_2][S'' = C_2H_5.S.C_2C_4.S.C_2H_5]$ überführen, während der umgekehrte Uebergang von $[PtS''(NO_2)_2]$ in $[Pt(S'')_2]Pt(NO_2)_4$ sich leicht bewerkstelligen läßt [s. unten]. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu dem der Halogenide $RPtX_4$ [wo X = Cl,Br,J], die weniger beständig sind als die Verbb. $[PtS''X_2]$ und leicht in diese übergehen. — 1. Man schüttelt nach der Vorschrift von NILSON dargestelltes, durch Krist. aus h. W. gereinigtes $K_2Pt(NO_2)_4$ (1 Mol.) in verd. Lsg. mit dem Dithioaether (1 Mol.) bei gewöhnlicher Temp., filtriert, wäscht mit W., A. und Ae. und trocknet im Exsikkator. — 2. Man läßt $NaNO_2$ auf $RPtCl_4$ unter vorsichtigem Erwärmen (bei zu hoher Temp. verwandelt sich $RPtCl_4$ leicht in $[PtS''Cl_2]$) einwirken. — 3. Man

läßt auf RCl_2, dessen Lsg. leicht durch Erwärmen der monomeren Modifikation $[PtS''Cl_2]$ mit W. und überschüssigem Dithioaether dargestellt werden kann, $K_2Pt(NO_2)_4$ einwirken. — 4. Man schüttelt $[PtS''(NO_2)_2]$ in der Kälte mit viel W. und überschüssigem Dithioaether, filtriert, sobald Lsg. erfolgt ist, und fügt $K_2Pt(NO_2)_4$ hinzu. — 5. Man kocht $[PtS''(NO_2)_2]$ längere Zeit mit einem großen Ueberschuß von KNO_2 oder $NaNO_2$. — Farbloser feinkristallinischer Nd., der bei 168° ohne merkliche Zers. schm. [Analyse (1, α)], nach dem Umkristallisieren aus viel sd. W. glänzende ziemlich gut ausgebildete Prismen vom Schmp. 170° bis 170.5° [Analyse (1, β)]. Beim Erwärmen im trocknen Zustand und beim anhaltenden Kochen mit W. beständig. 100 g der Lsg. in Methylalkohol enthalten bei 25° im Mittel 0.0072 g der nicht umkristallisierten, 0.0081 g der umkrist. Verb. Konz. HCl entwickelt N_2O_3 und liefert ein intensiv gelbes Prod., anscheinend eine Cl-Verb. von $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, deren B. wohl auf die oxydierende Wrkg. des freien N_2O_3 zurückzuführen ist. NaCl in konz. Lsg. färbt beim andauernden Kochen die Lsg. gelb und scheidet beim Erkalten ein Gemisch von $[PtS''Cl_2]$ und $RPt(NO_2)_4$ aus. Beim weiteren mehrmaligen Erhitzen dieses abfiltrierten Gemischs mit konz. NaCl-Lsg. kann man sämtliche Nitro-Gruppen im Anion $Pt(NO_2)_4''$ durch Cl-At. verdrängen, wobei indessen gleichzeitig das gebildete $RPtCl_4$ in $[PtS''Cl_2]$ übergeführt wird. Danach scheint die Rk. $[Pt(S'')_2]Pt(NO_2)_4 + 4NaCl \rightleftarrows 2[PtS''Cl_2] + 4NaNO_2$ umkehrbar zu sein, wobei der Gleichgewichtszustand von der Ionenkonz. abhängt. Dieser Ersatz des NO_2 durch Cl ist viel schwerer durchführbar als der entgegengesetzte Vorgang. Die noch h. Lsg. der Verb. in sd. W. gibt mit überschüssigem $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ nach dem Erkalten gelbe Nadeln von $[Pt(NH_3)_4]Pt(NO_2)_4$ [S. 433], während das Filtrat nach freiem Dithioaether riecht und beim Eindampfen $[PtS''Cl_2]$ abscheidet. TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (I, 402).

	Berechnet	Tschugaeff u. Chlopin. Gefunden		
		nach (1, α)	(1, β)	(2)
Pt	44.65	44.74	44.64	44.56
N	6.41	6.30		6.63

2. *Chlorid.* RCl_2. — 1. Läßt sich in Lsg. leicht durch Erwärmen von $[PtS''Cl_2]$ mit W. und überschüssigem Dithioaether darstellen. TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (I, 405). — 2. Löst man $RPtCl_4$ in Ggw. von überschüssigem Dithioaether in W. auf und läßt den Dithioaether durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade abdunsten, so entsteht die Verb. als Zwischenprodukt. — K_2PtCl_4 liefert in wss. Lsg. $RPtCl_4$. L. TSCHUGAEFF u. W. SUBBOTIN (*Ber.* **43**, (1910) 1204).

3. *Platinchloride.* α) *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. — Man schüttelt den Dithioaether (1 Mol.) mit verd. Lsg. von K_2PtCl_4 (1 Mol.) etwa 1 Stunde lang bei gewöhnlicher Temp., filtriert und wäscht mit W. und A. — Fleischfarben. U. Mk. kleine Prismen oder Nädelchen. Gibt bei 136.5° und beim Erwärmen mit W. allmählich das gelbe isomere $[PtS''Cl_2]$. So gut wie unl. in den üblichen Mitteln, auch in Chloroform. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ liefert beim Schütteln grünes $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ [S. 442]. TSCHUGAEFF u. SUBBOTIN (*a. a. O.*, 1203).

β) *Platinichlorid. Bzw. Chloroplateat.* $RPtCl_6$. — 1. Aus dem Dithioaether und H_2PtCl_6 bei Ggw. von überschüssiger HCl. Na_2PtCl_6 liefert bei Abwesenheit von HCl sehr blaß gefärbte Ndd., die etwas weniger Pt und S enthalten als obiger Formel entspricht. Voraussichtlich entstehen dabei Derivate der Platinsäuren $H_2Pt(OH)Cl_5$ oder $H_2Pt(OH)_2Cl_4$ usw. Der Mindergehalt an Pt könnte daher stammen, daß sich von den hydroxylierten Säuren Komplexe mit vierwertigen Pt-At. ableiten, z. B. $[PtS''_2(OH)_2]PtCl_6$, womit auch der gef. Mindergehalt an S erklärt wäre. Durch HCl erhält

man aus diesen blassen Ndd. die normale Verb. der obigen Formel. — 2. Man löst $[PtS''Cl_2]$ mit überschüssigem Dithioaether (etwa 2 Mol.) in W. auf und fällt die Lsg. mit H_2PtCl_6. — Rötlicher Nd. von deutlichen, aber mkr. Kristallen, mit einem Stich ins Orangefarbige. Unl. in W. und den übrigen Lösungsmitteln. Hat keinen Schmp. Zers. sich beim Erhitzen auf höhere Temp. ganz allmählich. Erwärmen mit $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ gibt grünes $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ und $[PtS''Cl_2]$. L. TSCHUGAEFF u. J. BENEWOLENSKY (*Z. anorg. Chem.* **82**, (1913) 424).

	Berechnet	TSCHUGAEFF u. SUBBOTIN. Gefunden
α)		
Pt	46.84	46.53
S	15.42	15.22
Cl	17.05	17.21

	Berechnet	TSCHUGAEFF u. BENEWOLENSKY. Gefunden nach (1)		(2)
β)				
Pt	43.20	43.16	43.01	43.18
S	14.20	13.96	14.52	
Cl	23.54	23.59	23.24	

4. *Platobromid. Bzw. Bromoplatoat.* $RPtBr_4$. — 1. Man schüttelt mit HBr angesäuertes wss. K_2PtBr_4 mit der ber. Menge des Dithioaethers. — 2. Man fällt eine filtrierte wss. Lsg. von 1 Mol. des Dithioaethers und 1 Mol. $[PtS''Br_2]$ mit einer verd. Lsg. von 1 Mol. K_2PtBr_4. — Grau, mikrokristallinisch. Geht bei 100° in das isomere $[PtS''Br_2]$ [s. dieses] über. Unl. in den gewöhnlichen Mitteln. $[Pt(NH_3)_4]Br_2$ bildet 1. grünes $[Pt(NH_3)_4]PtBr_4$, 2. gelbes $[PtS''Br_2]$ und 3. überschüssigen Dithioaether. — Die Analysen [die nicht angegeben werden] bestätigen die Formel. L. TSCHUGAEFF u. D. FRÄNKEL (*Compt. rend.* **154**, (1912) 34).

5. *Pikrat.* $R(C_6H_2(NO_2)_3O)_2$. — Man versetzt eine klare wss. Lsg. von RCl_2 mit einer solchen von Natriumpikrat, saugt den reichlichen Nd. ab, wäscht sorgfältig mit W., A. und Ae. und trocknet über H_2SO_4. — Intensiv gelb. Wird beim Erhitzen unter Verpuffen zers. Unl. in k. W. (das W. färbt sich schwach gelb), wl. in sd. W. Methylalkohol färbt sich beim Schütteln mit der Verb. gelblich, ohne jedoch erheblich zu lösen Unl. in Ae. und Chloroform. Konz. H_2SO_4 greift in der Kälte fast nicht an; bei gelindem Erwärmen löst sie etwas; bei starkem Erhitzen zers. sie unter Verpuffung. Aehnlich wirken konz. HNO_3 und konz. HCl; verd. lösen etwas. Die elektrische Leitfähigkeit konnte wegen der geringen Löslichkeit der Verb. nicht bestimmt werden. L. TSCHUGAEFF u. W. CHLOPIN (*Z. anorg. Chem.* **86**, (1914) 251 [II]).

6. *Pikrolonat.* $R(C_{10}H_8O_5N_4)_2$. — Man gibt zur klaren Lsg. von RCl_2 Natriumpikrolonat, wobei eine sofortige Trübung auftritt und nach einiger Zeit ein Nd. ausfällt, wäscht den Nd. sorgfältig mit W., A. und Ae. und trocknet über H_2SO_4. — Orangefarbige Nadeln. Beim Erhitzen unter Verpuffung zers., ohne vorher zu schm. Unl. in k. W., wl. in sd. mit gelber Farbe. Methylalkohol erhält sich ähnlich. Unl. in Ae. und Chloroform. Konz. Säuren zers. beim Erhitzen. TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (II, 254).

5.	Berechnet	TSCHUGAEFF u. CHLOPIN. Gefunden
Pt	20.45	20.70
N	8.8	8.72

6.	Berechnet	TSCHUGAEFF u. CHLOPIN. Gefunden
Pt	19.05	18.99
S	10.95	11.10

7. *Nitroprussidat.* $R(Fe(CN)_5NO)$. — Man kocht $[PtS''Cl_2]$ so lange mit überschüssigem Dithioaether, bis es sich löst, filtriert die farblose Lsg. nach dem Abkühlen, fügt festes krist. $Na_2(Fe(CN)_5NO)$ im Ueberschuß hinzu, saugt den sofort ausfallenden Nd. ab, wäscht sorgfältig mit W., A. und Ae. und trocknet über H_2SO_4. — Grauviolette Nadeln. Zers. sich beim

Erhitzen, ohne vorher zu schm. Unl. in k. W., l. in h. W. mit gelber Farbe. Aus der Lsg. scheiden sich beim Erkalten wieder Nadeln aus. Die mol. Leitfähigkeit beträgt für die wss. Lsgg. von 1 g-Mol. in 1000 bzw. 2000 l bei 25° 175.5 bzw. 201.8. Unl. in A., Ae. und Chloroform. L. in HNO_3, H_2SO_4 und HCl. Diese Lsgg. werden selbst beim Kochen nicht zers. Die Lsg. der Verb. in HCl oder sogar in Königswasser gibt keine Rk. auf Pt (weder mit Ameisensäure noch mit KCl), wohl aber auf Eisen. — Gef. 27.40% Pt, 18.38 S, 7.81 Fe, 38.56 Pt + Fe_2O_3, 12.04 N (ber. 27.42, 18.03, 7.87, 38.66, 11.83). TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (II, 244).

c[b,3]) *Propyl-Verbindungen.* $[Pt(C_3H_7.S.C_2H_4.S.C_3H_7)_2]^{\cdot\cdot}$ = R. 1. *Allgemeines.* — Es bestehen ähnliche Verbb. wie mit dem Aethylaether. Man erhält aus dem roten $RPtCl_4$ mit $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ hier merkwürdigerweise zunächst die von JÖRGENSEN u. SÖRENSEN (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 441) beschriebene rote Modifikation von $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$, die sich allmählich in die gewöhnliche grüne umwandelt. TSCHUGAEFF u. SUBBOTTIN.

2. *Platonitrit. Bzw. Nitroplatoat.* $RPt(NO_2)_4$. — Man schüttelt den Dithioaether mit verd. $K_2Pt(NO_2)_4$-Lsg., wäscht mit W., A. und Ae. und trocknet über $CaCl_2$. — Fast farbloser undeutlich kristallinischer Nd. Schm. bei 184.5° bis 185° ohne merkliche Zers. Swl. in W. und A.; in h. W. sehr viel schwerer l. als die Methyl- und Aethyl-Verbb. 100 g der Lsg. in Methylalkohol bei 25° enthalten im Mittel 0.042 g. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ gibt die charakteristischen gelben Nadeln von $[Pt(NH_3)_4]Pt(NO_2)_4$ [S. 433]. Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Dithioaether nach dem Eindampfen ein Gemenge von $RPt(NO_2)_4$ und $[PtS''(NO_2)_2]$ [s. dieses, $S'' = C_3H_7.S.C_2H_4.S.C_3H_7$]. — Gef. 41.71% Pt (ber. 41.93). TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (*Z. anorg. Chem.* 82, (1913) 410 [I]).

3. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. — Aus dem Dithioaether und verd. K_2PtCl_4-Lsg. — Rot. Geht beim Erwärmen für sich oder beim kurzen Aufkochen mit W. in $[PtS''Cl_2]$ über. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ liefert grünes $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$. L. TSCHUGAEFF u. A. KOBLJANSKI (*Z. anorg. Chem.* 83, (1913) 16). [Analysen fehlen.]

c[b,4]) *Butyl-Verbindungen.* $[Pt(C_4H_9.S.C_2H_4.S.C_4H_9)_2]^{\cdot\cdot}$ = R. 1. *Platonitrit. Bzw. Nitroplatoat.* $RPt(NO_2)_4$. — Man schüttelt verd. wss. $K_2Pt(NO_2)_4$ mit der ber. Menge des Dithioaethers, wäscht und trocknet. — Farbloser undeutlich kristallinischer Nd. Schm. bei 181° bis 181.5° unter starker Zers. Völlig unl. in den gewöhnlichen Mitteln. — Gef. 39.82% Pt (ber. 39.56). TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (I, 411).

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. — Bräunlichrot. Erhitzen für sich oder mit W. führt in das isomere $[PtS''Cl_2]$ über. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ liefert grünes $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$. TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (*a. a. O., Fußnote*).

c[c]) *Didialkyldithiotrimethylenglykolaetherplato-Salze.* **$[Pt(A.S.C_3H_6.S.A)_2]X_2$.** c[c,1]) *Aethyl-Verbindungen.* $[Pt(C_2H_5.S.C_3H_6.S.C_2H_5)_2]^{\cdot\cdot}$ = R. 1. *Platonitrit. Bzw. Nitroplatoat.* $RPt(NO_2)_4$(?). — Wahrscheinlich handelt es sich um diese Verb. Doch ist es auch möglich, daß in dem Prod. die Verb. $[PtS''(NO_2)_2]$[$S'' = C_2H_5.S.C_3H_6.S.C_2H_5$] vorliegt. Zwei verschiedene isomere Verbb. derselben Zus. konnten nicht erhalten werden. — 1. Man schüttelt den Dithioaether mit verd. $K_2Pt(NO_2)_4$-Lsg., wäscht mit W., A. und Ae. und trocknet über $CaCl_2$. — 2. Man kocht das monomere $[PtS''Cl_2]$ [dargestellt von KOBLJANSKI; ein Bericht darüber wird in Aussicht gestellt], wiederholt andauernd mit einem großen Ueberschuß an $NaNO_2$, wobei die Fl. stark nach freiem Dithioaether riecht, wäscht aus und trocknet. — Farbloser undeutlich kristallinischer Nd. Schm. unter starker Zers. bei 229° bis

229.5°. Außerordentlich wl. in A. und in W., auch bei Siedhitze. 100 g der Lsg. in Methylalkohol enthalten im Mittel 0.024 g der Verb. nach (1), 0.027 g nach (2). Die Rk. mit $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ [B. von $[Pt(NH_3)_4]Pt(NO_2)_4]$ bleibt aus, was aber kein Beweis gegen die Auffassung der Verb. als $RPt(NO_2)_4$ (und nicht als $[PtS''(NO_2)_2]$) ist. Beim Behandeln mit überschüssigem Dithioaether findet weder in der Kälte noch in der Hitze eine weitere Anlagerung des Dithioaethers statt. — Gef. 42.97% Pt (ber. 43.21). TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (I, 412).

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. — Man schüttelt den Dithioaether 2 bis 3 Stunden mit k. verd. K_2PtCl_4-Lsg. — Braunrot. Wandelt sich beim Erhitzen in das isomere $[PtS''Cl_2]$ [s. dieses] um. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ liefert grünes $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$. TSCHUGAEFF u. KOBLJANSKI (*a. a. O.*, 171).

3. *Nitroprussidat.* $R(Fe(CN)_5NO)$. — Verfährt man ähnlich wie bei $[Pt(C_2H_5.S.C_2H_4.S.C_2H_5)_2]Fe(CN)_5NO$ [S. 488], so erhält man zunächst eine ölartige Substanz, die erst nach längerem Stehen zu einer rötlich-braunen M. von undeutlich kristallinischer Struktur erstarrt. Man saugt ab, wäscht mit W., A. und Ae. und trocknet über H_2SO_4. — Zerfällt beim Erhitzen ohne zu schm. Unl. in k. W., A. und Ae. Teilweise l. in sd. W., wobei es sich wieder in ein ölartiges Prod. verwandelt. Beim Erkalten scheidet sich aus der wss. Lsg. eine gelbe Trübung aus, und die Lsg. riecht nach Dithioaether, offenbar wegen Zers. der Verb. L. in k. konz. Säuren; in w. (und beim Kochen mit den verd. Säuren) unter Abscheidung von Dithioaether zersetzt. L. TSCHUGAEFF u. W. CHLOPIN (*Z. anorg. Chem.* 86, (1914) 247 [II]).

		TSCHUGAEFF u. CHLOPIN.
	Berechnet	Gefunden
$Pt + Fe_2O_3$	37.18	37.39
Pt	26.58	26.07
Fe	7.56	7.72

c[c, 2]) *Propyl-Verbindung.* $[Pt(C_3H_7.S.C_3H_6.S.C_3H_7)_2]PtCl_4$. — Völlig ähnlich der Diaethyl-Verb. [S.487]. TSCHUGAEFF u. KOBLJANSKI (*a. a. O.*, 18).

d) Didiaethyldithiooxydiaethylglykolaetherplato-Salze. $\mathbf{[Pt(C_2H_5.S.CH_2.CH(OH).CH_2.S.C_2H_5)_2]^{\cdot\cdot} = R}$. 1. *Platonitrit. Bzw. Nitroplatoat.* $RPt(NO_2)_4$(?). — Konstitution, Darst. und Eigenschaften wie bei der Verb. mit $C_2H_5.S.C_3H_6.S.C_2H_5$ [S. 489]. — Schmp. 182° bis 183°. 100 g der Lsg. in Methylalkohol enthalten im Mittel 0.026 g der aus $K_2Pt(NO_2)_4$ (α) dargestellten Verb., 0.027 g der aus dem monomeren $[Pt(C_2H_5.S.CH_2.CH(OH).CH_2.S.C_2H_5)Cl_2]$ und $NaNO_2$ (β) erhaltenen. — Gef. 41.52 (α) und 41.67 (β) % Pt (ber. 41.75). TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (I, 414).

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. — Aus dem Dithioaether und K_2PtCl_4 verhältnismäßig schnell. — Braunrot. Geht in das isomere $[Pt(C_2H_5.S.CH_2.CH(OH).CH_2.S.C_2H_5)Cl_2]$ [s. dieses] schon bei etwa 98° über. TSCHUGAEFF u. KOBLJANSKI (*a. a. O.*, 17). [Analysen fehlen.]

e) Sonstige Dithioglykolaether-Verbindungen(?). — Von den Dithioglykolaethern $C_2H_5.S.CH_2.S.C_2H_5$ (I), $C_2H_5.S.(CH_2)_5.S.C_2H_5$ (II) und $C_3H_7.S.(CH_2)_5.S.C_3H_7$ (III) erhält man mit I keine braune Verb., mit II und III zwar in üblicher Weise schokoladenfarbige Körper, die mit $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ unter B. von $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ reagieren und beim Erwärmen in die monomeren Prodd. $[PtS''Cl_2]$[S'' = Dithioaether] übergehen. Aber die letzteren enthalten stets viel zu wenig Platin. TSCHUGAEFF u. KOBLJANSKI (*a. a. O.*, 19).

A[4]. *Seleninverbindungen.*

a) Tetraaethylseleninplato-Salze. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_4]^{\cdot\cdot}$ = **R.** 1. *Nitrat.* $R(NO_3)_2$. — Verhält sich in Lsg. wie RSO_4, ohne jedoch $[Pt((C_2H_5)_2Se)_3(NO_3)]NO_3$ zu bilden. J. Petrén (*Om Platinaethylseleninföreningar, Dissert., Lund* 1898, 44).

2. *Sulfat.* RSO_4. — Wird als farblose Lsg. erhalten, wenn man Ag_2SO_4 zu wss. RCl_2 gibt und vom AgCl abfiltriert. — Kann ohne Zers. auf dem Wasserbad erhitzt werden. Beim freiwilligen Verdunsten erhält man ein gelbes Oel, das im Exsikkator zu einer gelben Kristallmasse gesteht, die bald Aethylselenin abgibt und in das beständigere [Platotriamminsalz?] $Pt((C_2H_5)_2Se)_3(SO_4)$ übergeht. KCl und KBr geben in der Kälte keinen Nd., ersteres beim Erhitzen auf dem Wasserbad ein Gemisch von cis- und trans-$[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_2]$, letzteres nach einigen Stunden (nach 24 Stunden vollständig) die cis-Verb. KJ fällt sogleich $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2J_2]$. K_2PtCl_4 bildet in überwiegender Menge cis-$[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_2]$ und in geringer Menge ein rotes Oel, vielleicht $RPtCl_4$. Petrén (*Dissert.*, 43).

3. *Chlorid.* RCl_2. — Wird durch Schütteln von cis- oder trans-$[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_2]$ mit 2 Mol. Aethylselenin in wss. Lsg. erhalten. — Schwach gelbe Lsg. Beim Verdunsten wird wieder $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_2]$ zurückgebildet. Mit Ag_2SO_4 wird AgCl abgeschieden und eine fast farblose, RSO_4 enthaltende Lsg. erhalten. Petrén.

4. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$ (?) — Vielleicht das rote Oel, das beim Versetzen der wss. Lsg. von RSO_4 mit K_2PtCl_4 entsteht. Petrén (*Dissert.*, 45).

b) Didiaethyldiselenotrimethylenglykolaetherplato-Salze. $[Pt(C_2H_5.Se.C_3H_6.Se.C_2H_5)_2]^{\cdot\cdot}$ = **R.** 1. *Pikrat.* $R(C_6H_2(NO_2)_3O)_2$. — Aehnlich wie $[Pt(C_2H_5.S.C_2H_4.S.C_2H_5)_2](C_6H_2(NO_2)_3O)_2$ [S. 488] erhalten. — Hellgelber wl. Nd., u. Mk. linsenartige Kristalle. L. Tschugaeff u. W. Chlopin (*Z. anorg. Chem.* 86, (1914) 253). [Nähere Angaben fehlen.]

2. *Nitroprussidat.* $RFe(CN)_5NO$. — Aehnlich wie die S-Verb. [S. 488]. — Rötlich braune Kristalle. Tschugaeff u. Chlopin (*a. a. O.*, 250).

A[5]. *Phosphinverbindungen.*

a) Tetratrimethylphosphinplato-Chlorid. $[Pt(P(CH_3)_3)_4]Cl_2$ (?) — Aus der Lsg. von cis-$[Pt(P(CH_3)_3)_2Cl_2]$ in mit Trimethylphosphin versetztem W. beim Eindampfen. — Kristallisierbar. A. Cahours u. H. Gal (*Compt. rend.* 71, (1870) 208; *Ann.* 156, (1870) 302; *Bull. soc. chim.* [2] 14, (1870) 387; *J. prakt. Chem.* [2] 2, (1870) 460 [II]). [Analysen fehlen.]

b) Tetratriaethylphosphinplato-Salze. $[Pt(P(C_2H_5)_3)_4]^{\cdot\cdot}$ = **R.** 1. *Chlorid.* RCl_2. — Man löst Kristalle von gelbem $[Pt(P(C_2H_5)_3)_2Cl_2]$ in mit Triaethylphosphin versetztem W. durch Erhitzen zum Kochen, dampft die farblose Lsg. schnell ein und analysiert sofort. — Farblose prismatische Kristalle. Gibt allmählich, bei 100° sehr schnell, 2 Mol. Triaethylphosphin ab und geht in trans-$[Pt(P(C_2H_5)_3)_2Cl_2]$ über. Die Lsg. gibt mit Ag-Salzen Ndd. [über die nähere Angaben fehlen]. Feuchtes Ag_2O erzeugt eine stark basische Fl., die beim Neutralisieren mit HCl wieder $[Pt(P(C_2H_5)_3)_2Cl_2]$ bildet. $PtCl_4$ fällt $RPtCl_6$. A. Cahours u. H. Gal (*Compt. rend.* 70, (1870) 1381; *Ann.* 155, (1870) 356 [I]). [Analysenangaben fehlen.]

2. *Aurichlorid. Bzw. Chloroauriat.* $R(AuCl_4)_2$. — Man verfährt ähnlich wie bei der Darst. von $RPtCl_6$ und krist. aus A. um. — Gelb, kristallinisch. Cahours u. Gal (I). [Analysenangaben fehlen.]

3. *Platinichlorid. Bzw. Chloroplateat.* $RPtCl_6$. — Man versetzt RCl_2-Lsg. mit $PtCl_4$, löst den kastanienbraunen Nd. in sd. A., läßt allmählich erkalten und trocknet über H_2SO_4. — Braune sehr deutliche Kristalle.

Wl., auch in sd. Alkohol. — Gef. 27.1 % C, 5.6 H, 18.8 Cl (ber. 26.9, 5.5, 19.7). CAHOURS u. GAL (I).

A⁶. *Arsinverbindung.*

Tetratriaethylarsinplato-Chlorid. **$[Pt(As(C_2H_5)_3)_4]Cl_2$.** — Aus trans- oder cis-$[Pt(As(C_2H_5)_3)_2Cl_2]$ und Triaethylarsin. CAHOURS u. GAL (II). [Nähere Angaben fehlen].

B. Verbindungen des Typus $[PtA_3B]X_2$.

a) Triammindimethylaminplato-Salze. **$[Pt(NH_3)_3((CH_3)_2NH)]^{\cdot\cdot}$ = R.** 1. *Chlorid.* RCl_2. — Man löst 0.5 g $[Pt(NH_3)((CH_3)_2NH)Br_2]$ auf dem Wasserbade (sehr leicht) in 10 ccm 10 %ig. NH_3 zu einer völlig farblosen Lsg. und läßt im Zug verdunsten. — Farblose warzige Kristallmasse. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 382). [Weitere Angaben fehlen].

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. — Man löst RCl_2 in W., filtriert, säuert mit einem Tropfen n.HCl an, schüttelt mit frisch gefälltem und ausgewaschenem AgCl, filtriert, fällt mit K_2PtCl_4 und trocknet über H_2SO_4. — Bräunlich-chamoisfarbige bis rotbraune glänzende unter einem Winkel von sehr nahe 52° abgeschnittene rhombische Tafeln. Verwittert sehr schnell an der Luft. JÖRGENSEN.

	Berechnet	JÖRGENSEN. Gefunden	
Pt	62.10	61.90	61.97
Cl	22.61	22.45	22.48

b) Triamminpyridinplato-Salze. **$[Pt(NH_3)_3(C_5H_5N)]^{\cdot\cdot}$ = R.** 1. *Chlorid.* RCl_2,H_2O. — 1. Man erwärmt die wss. Lsg. von 4 g $[Pt(C_5H_5N)Cl_3]NH_4$ mit überschüssigem NH_3 wenige Minuten auf dem Wasserbade, verdunstet im Zuge zur Trockne, löst den Rückstand in möglichst wenig W., filtriert von einer Spur Unreinigkeit ab, säuert mit einigen Tropfen n.HCl an, versetzt mit 4 Vol. abs. A., läßt in k. W. stehen, wäscht mit A. von 90° Tr. frei von NH_4Cl und trocknet an der Luft. Ausbeute 3.27 g (ber. 4.15). — 2. Man erwärmt $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ mit überschüssigem wss. Pyridin auf dem Wasserbade, bis eine k. verd. mit HCl angesäuerte Probe auf Zusatz von K_2PtCl_4 nicht mehr $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl,PtCl_2$ abscheidet, läßt die farblose Lsg. im Zug stehen, bis der Geruch nach Pyridin völlig verschwunden ist, säuert die ganz konz. Lsg. mit einigen Tropfen n.HCl an und fällt mit 4 bis 5 Vol. abs. A. — 3. (Beste Darst.). Aus $[Pt(NH_3)(C_5H_5N)Cl_2]$ durch Kochen mit verd. NH_3. Ausbeute aus 11.3 g 10.8 g (ber. 12.92). — Schneeweißer diamantglänzender Nd. von mkr. äußerst dünnen rhombischen Tafeln von sehr nahe 60°. Verliert in 48 Stunden neben H_2SO_4 oder bei mehrstündigem Erhitzen auf 97° äußerst wenig an Gew.; über 100° erheblich, unter gleichzeitiger Zers. (bei 120° 17.5 % unter Hinterlassung eines schön blaßgelben Pulvers), dann nicht mehr in 24 Stunden bei 130°. Es gehen dabei H_2O, NH_3 und Pyridin fort. Der Gewichtsverlust ist konstant, wenn der noch h. Rückstand nicht mehr nach Pyridin riecht und entspricht (ber. 17.55 %) den Gleichungen: $3[Pt(NH_3)_3(C_5H_5N)]Cl_2,H_2O = 2[Pt(NH_3)(C_5H_5N)Cl_2] + [Pt(NH_3)_2Cl_2] + 5NH_3 + C_5H_5N + 3H_2O$ oder $= [Pt(C_5H_5N)_2Cl_2] + 2[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 5NH_3 + C_5H_5N + 3H_2O$. Doch ist die Menge, die sich nach der zweiten Gleichung zers., nur gering. Der gelbe Rückstand ist beim Erwärmen mit NH_3 ll. zu einer farblosen Fl., die beim Verdunsten im Zug eine weiße Salzmasse hinterläßt. Ihre konz. Lsg. gibt, nach dem Versetzen mit einigen Tropfen n. HCl, mit 3 Vol. abs. A. einen Nd. von kleinen Nadeln (A), die nach Waschen

mit 90%ig. A., Trocknen an der Luft, Lösen in W. und Versetzen mit K_2PtCl_4 bis zur schwachen aber deutlichen Braunfärbung der Lsg. fast reines $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ (gef. 64.67% Pt, ber. 65.00) ergeben. Das Filtrat von A liefert nach dem Verdunsten zur Trockne, Aufnehmen mit k. W. und Versetzen mit K_2PtCl_4 graugrünes mit $[Pt(NH_3)(C_5H_5N)Cl_2]$ verunreinigtes $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ (gef. 59.72% Pt, 21.70 Cl) und das Filtrat davon mit mehr K_2PtCl_4 karmoisinrotes $RPtCl_4,H_2O$. Letzteres wird auch aus dem Filtrat des zuerst abgeschiedenen $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ beim Versetzen mit K_2PtCl_4 erhalten. Beim mehrstündigen Erhitzen (von 2 g der Verb.) mit halb konz. HCl auf dem Wasserbad in einem durch die h. Lsg. fast ganz gefüllten mit einem Uhrglas bedeckten Kolben erhält man nach dem Erkalten ein (nach dem Waschen lufttrocken 1.25 g wiegendes) Gemenge von etwa gleichen Mol. zitronengelber Prismen von $[Pt(NH_3)(C_5H_5N)Cl_2]$ und der weißgelben kleinkristallinischen Verb. trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (gef. 57.91% Pt, ber. 58.16). Die Lsg. dieses Gemenges in w. verd. NH_3 liefert nach schwachem Ansäuern durch fraktionierte Fällung mit K_2PtCl_4 zuerst $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ und dann $RPtCl_4H_2O$. Die letztere Verb. wird auch aus der wss. Lsg. der Verb. (die in A. nicht völlig unl. ist) erhalten. S. M. Jörgensen (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 357).

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4,H_2O$. — B. s. a. bei RCl_2,H_2O. — Aus konz. wss. RCl_2,H_2O und K_2PtCl_4 sofort, aus verd. erst beim Stehen. — Karmoisinrote glänzende flache Nadeln. Schwach dichroitisch (parallel bläulich karmoisin, senkrecht grünlich grau). Aus der Mutterlauge beim Stehen deutliche rechtwinklige und quadratische schon mit bloßem Auge erkennbare Tafeln. Das lufttrockne verliert neben H_2SO_4 etwa 1% hygroskopisches W., zwischen 100° und 108° sehr langsam 1 Mol. H_2O, wobei die Kristalle matt werden, aber rot bleiben, während sie bei 115° ohne weiteren merklichen Gewichtsverlust chamoisgelb und in ein Gemenge von $[Pt(NH_3)(C_5H_5N)Cl_2]$ und $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ zers. werden. Beim sofortigen Erhitzen auf 115° entweicht das H_2O schnell. Für ein Salz des Typus $[PtA_4]PtCl_4$ verhältnismäßig ll. Aus salzsaurem W. umkristallisierbar, von reinem in der Hitze teilweise zers. Jörgensen (*a. a. O.*, 360).

1.	Berechnet		Jörgensen. Gefunden nach (1)	(2)
Pt	195	47.10	47.09	47.07
2Cl	71	17.26	17.15	17.17

2.	Berechnet		Jörgensen. Gefunden
2Pt	390	57.37	57.42
4Cl	142	20.88	21.02
H_2O	18	2.65	2.67

c) Triamminalkylsulfinplato-Salze. $\mathbf{[Pt(NH_3)_3(A_2S)]X_2}$.
c[1]) *Methyl-Verbindung.* $[Pt(NH_3)_3((CH_3)_2S)]Cl_2,H_2O$. *Bzw. Platosemidiamminsemimethylsulfinamminchlorür.* $\begin{matrix}NH_3=\\(CH_3)_2S=\end{matrix}Pt=(NH_3.Cl)_2,H_2O$. — Man erhitzt eine schwach alkoh. Lsg. von $[Pt(NH_3)_2((CH_3)_2S)_2]Cl_2$ (Platoamminmethylsulfinchlorür, $(NH_3)_2\equiv Pt=((CH_3)_2SCl)_2$), etwa 2 Tage auf 40°, bis mit K_2PtCl_4 kein Nd. mehr entsteht, konz. bei gewöhnlicher Temp. und fällt mit A. und Ae. — Farblose Prismen. Verhält sich wie die Ausgangsverb. — Gef. 49.11% Pt, 10.62 N (ber. 49.12, 10.58). P. Klason (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 6, 39 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 38 [III]).

c[2]) *Aethyl-Verbindungen.* $\mathbf{[Pt(NH_3)_3((C_2H_5)_2S)]^{\cdot\cdot} = R}$. 1. *Chlorid.* RCl_2. α) *Wasserfrei.* α[1]) *Erstes Isomeres.* — Hat die Formel $Cl.NH_3.NH_3.Pt.(C_2H_5)_2S.NH_3.Cl$. — 1. Man läßt NH_3-Gas auf cis-$[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_2]$ wirken. — 2. Man gibt die Lsg. von 2 Mol. NH_3 in Chloroform zu 1 Mol. cis-$[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_2]$. — Nach (1) kristallinisch; aus Chloroform Nadeln oder deutliche Prismen. Im Aussehen von α[2]) verschieden. Wl. in Chloroform, A. und Ae.; zll. in W. KJ gibt cis-$[Pt(NH_3)((C_2H_5)_2S)J_2]$ (mit der Formel $J.Pt.(C_2H_5)_2S.NH_3.J$ [s. dieses]). H. Löndahl (*Lunds Årsskr.* 27, (1890/91) II, No. 3, 41).

α²) Zweites Isomeres. — Hat die Formel $Cl.NH_3.NH_3.Pt.NH_3.(C_2H_5)_2S.Cl$. — Man leitet überschüssiges NH_3-Gas in eine Lsg. von trans-$[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_2]$ in Chloroform, filtriert von der zuerst entstehenden unbedeutenden Fällung ab und läßt verdunsten. — Pulver aus kleinen Prismen. Aeußerst ll. in W. Aus der Lsg. beim Verdunsten eine ölige, allmählich kristallinische Struktur annehmende M. Zll. in A.; wl. in Ae. und Chloroform. KJ gibt ein Gemenge von cis-$[Pt(NH_3)((C_2H_5)_2S)J_2]$ (mit der Formel $J.Pt.NH_3.(C_2H_5)_2S.J$ [s. dieses]) und cis-$[Pt(NH_3)_2J_2]$. Löndahl (*a. a. O.*, 42).

α¹)	Berechnet	Löndahl Gefunden	
Pt	47.91		48.60
N	10.32	10.62	
S	7.36*)		8.28

α²)	Berechnet	Löndahl Gefunden	
Pt	47.91	48.84	
N	10.32		9.61
S	7.86*)	6.91	
Cl	17.44	17.75	

*) So im Original.

β) Mit 1 Mol. H_2O. *Bzw. Platosemidiamminaethylsulfinamminchlorür.* $\frac{NH_3=}{(C_2H_5)_2S=}Pt=(NH_3.Cl)_2,H_2O$. — Man erhält dieselbe Verb. aus cis- oder trans-$[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_2]$, da das mögliche Isomere $(NH_3)_2\equiv Pt\frac{-NH_3.Cl}{-(C_2H_5)_2S.Cl}$ schon bei gewöhnlicher Temp. in diese Verb. übergeht. P. Klason (*Ark. Kem. Min.* 1, (1904) 185; *Ber.* 37, (1904) 1359 [IV]). Die früher auf das Bestehen zweier Isomerer gedeuteten Rkk. beruhen auf der Zers. der Verb. in verd. Lösungen. Klason (II, 40; III, 39). Es wird ferner auch stets diese Verb. gebildet, ob die Reagentien feucht oder trocken sind. Die komplizierten Prodd. mit 4 und sogar mit 5 Mol. NH_3 auf 1 At. Pt und 1 Mol. Aethylsulfin, die Hj. Löndahl (*Bidrag till kännedommen om platinaethylsulfinamminföreningarne, Lund* **1900**) erhielt (er fand z. B. für $Pt(NH_3)_4((C_2H_5)_2S)Cl_2$ 45.96 % Pt, 13.81 N (ber. 45.99, 13.2), als er auf gewöhnliche Weise getrocknetes NH_3 in raschem Strom 10 Minuten lang in die Lsg. von 5 g α-Chlorid in 30 ccm mit $CaCl_2$ getrocknetem Chloroform einleitete) bestehen nicht. [S. unten die Analyse von J. Wanselin.] Klason (II, 40, Anmerkung). — 1. Man läßt trocknes NH_3 auf die Lsg. von cis-$[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_2]$ in Chloroform einwirken, wobei die gelbe Farbe allmählich verschwindet und das Ganze nach und nach zu einer Kristallmasse eines in Nadeln kristallisierenden Salzes gesteht (überläßt man das Gemisch nach dem Sättigen mit NH_3 12 Stunden sich selbst, so ist, wenn es dann noch nach NH_3 riecht, keine Substanz mehr in Lsg.), saugt das Chloroform ab und läßt an der Luft liegen, bis dieses völlig verdunstet ist. Klason (*Ber.* 28, (1895) 1496 [I]). — 2. Aus trans-$[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_2]$ nach (1). Die Rk. verläuft schneller. Klason (I, 1497). — 3. Nach (1) oder (2) aus konz. Chloroform-Lsg. bei Ggw. von Alkohol. Klason (II, III). — 4. Aus $[Pt((C_2H_5)_2S)Cl_2]_2$ und 3 Mol. NH_3 oder aus $[Pt(NH_3)_2((C_2H_5)_2S)Cl]Cl$ und 1 Mol. NH_3. Klason (IV). — Nach (1) schneeweißes Prod.; nach (2) davon äußerlich kaum zu unterscheiden. Verliert nach (1) über P_2O_5 sein H_2O nicht; ist in trockner Luft völlig unveränderlich, wird in gewöhnlicher allmählich unter Geruch nach Aethylsulfin zers.; verliert beim trocknen Erhitzen auf 108° etwa 27 % an Gew. unter Hinterlassung eines Rückstands von $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ mit $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$. Verliert nach (2) in trocknem Zustand in der Leere bei 100° etwa 25 % seines Gew., wonach der Rückstand aus $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ und einem mit dem bei der cis-Verb. entstehenden „isomeren" $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ besteht. Ll. in W. Aus der Lsg. durch A. und nachherigen Zusatz von Ae. fällbar. KJ führt die Lsg. bei niederer oder höherer Temp. unter Entw. von NH_3 und Aethylsulfin in $[Pt(NH_3)_2J_2]$ über. W. konz. HCl bildet quantitativ $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. HBr gibt nach (1) allmählich auskristallisierende gelbliche sternförmig verbundene flache zugespitzte Nadeln, nach (2) allmählich hervortretende Körner; K_2PtCl_4 nach (1) zuerst Nadeln, dann große Blätter, nach (2) kleine Bündel von farnkrautähnlichen Kriställchen. Klason (I).

			Klason.		Wanselin.			
	Berechnet				Gefunden			
			nach (1)	(2)	(α)	(β)	(γ)	(δ)
Pt	195	45.88	46.00	45.59	46.26	46.41	46.07	46.20
3N	42	9.88	9.80	9.81	10.39	10.43		
4C	48	11.30	11.25	11.58				
21H	21	4.94	4.97	4.87				
2Cl	71	16.71	16.92		16.83	16.88		

Die unter Wanselin (bei Klason (II, 41, *Anmerkung*)) angeführten Analysen beziehen sich auf Prodd., die nach der oben von Löndahl angegebenen Darst.-Weise erhalten wurden, und zwar (α) lufttrocken und nicht umkrist., (β) über P_2O_5 getrocknet und nicht umkrist., (γ) lufttrocken und umkrist., (δ) über P_2O_5 getrocknet und umkrist.

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. *Bzw. Platosemidiamminsemiaethylsulfinamminchlorür-Platinchlorür.* $\frac{NH_3=}{(C_2H_5)_2S=}Pt(NH_3.Cl)_2,PtCl_2$. — Man versetzt eine Lsg. von 20 g RCl_2,H_2O in 25 ccm W. mit 150 ccm A., gibt die konz. Lsg. der ber. Menge K_2PtCl_4 unter Umschütteln zu, saugt schnell ab, wäscht mit verd. A. und trocknet im Luftstrom bei gewöhnlicher Temp. — Rosa gefärbte rhombische Blätter. Zers. sich allmählich unter Graufärbung; verliert von 30° an Aethylsulfin. Klason (II, 42; III, 40).

	Berechnet	Klason. Gefunden
Pt	56.44	56.26
N	6.08	6.41
C	6.94	7.31

d) Triammintriaethylphosphitplato-Salze. $[Pt(NH_3)_3(P(OC_2H_5)_3)]^{\cdot\cdot} = R$. 1. *Chlorid mit Chlorodiammintriaethylphosphitplato-Chlorid.* $RCl_2,[Pt(NH_3)_2(P(OC_2H_5)_3)Cl]Cl$. — Man sättigt eine Lsg. von $[Pt(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]_2$ in abs. A. mit NH_3, läßt mehrere Stunden stehen und trocknet in der Leere. — Farblose glänzende voluminöse Kristalle. P. Schützenberger u. C. Fontaine (*Bull. soc. chim.* [2] 18, (1872) 107).

	Berechnet	Schützenberger u. Fontaine. Gefunden					
Pt	41.34			41.47			
N	7.3				7.7	7.38	7.36
C	15.11	15.03					
H	4.71	4.90					
Cl	14.97		14.12				

2. *Platinichlorid (bzw. Chloroplateat) mit Chlorodiammintriaethylphosphitplato-Platinichlorid bzw. -Chloroplateat.* $RPtCl_6,[Pt(NH_3)_2(P(OC_2H_5)_3)Cl]PtCl_5$. — Man gibt $PtCl_4$ zu einer wss. oder alkoh. Lsg. von 1. — Gelb, kristallinisch. — Gef. 48.10 % Pt (ber. 48.3). Schützenberger u. Fontaine (*a. a. O.*, 108).

C. Verbindungen des Typus $[PtA_2B_2]X_2$.

C[1]. *A = Ammoniak.*

Uebersicht: a) Diammindihydrazinplato-Chlorid, $[Pt(NH_3)_2(N_2H_4)_2]Cl_2$, S. 496. — b) Diammindihydroxylaminplato-Salze, $R = [Pt(NH_3)_2(NH_2OH)_2]^{\cdot\cdot}$, S. 497. — c) Diammindialkylaminplato-Salze, $R = [Pt(NH_3)_2(C_nH_{2n+1}NH_2)_2]^{\cdot\cdot}$, S. 499. — d) Diammindidimethylaminplato-Salze, $R = [Pt(NH_3)_2((CH_3)_2NH)_2]^{\cdot\cdot}$, S. 501. — e) Diammindianilinplato-Salze, $R = [Pt(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)_2]^{\cdot\cdot}$, S. 503. — f) Diammindialkylendiaminplato-Salze, $R = [Pt(NH_3)_2(C_nH_{2n}(NH_2)_2)]^{\cdot\cdot}$, S. 504. — g) Diammindipyridinplato-Salze, $R = [Pt(NH_3)_2(C_5H_5N)_2]^{\cdot\cdot}$, S. 505. — h) Diammindipropionitrilplato-Cyanid, $[Pt(NH_3)_2(C_2H_5CN)_2](CN)_2$, S. 507. — i) Diammindiaminoacetalplato-Salze, $R = [Pt(NH_3)_2(NH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2)_2]^{\cdot\cdot}$, S. 508. — k) Diammindithioharnstoffplato-Chlorid, $[Pt(NH_3)_2(CS(NH_2)_2)_2]Cl_2$, S. 508. — l) Ammoniumchlorid-Diammindiphosphamidplato-Chlorid, $6NH_4Cl,[Pt(NH_3)_2(P(NH_2)_3)_2]Cl_2$, S. 508. —

m) Diammindicarbonylplato-Chlorid, $[Pt(NH_3)_2(CO)_2]Cl_2$, S. 508. — n) Diammindimethylsulfinplato-Chlorid, $[Pt(NH_3)_2((CH_3)_2S)_2]Cl_2$, S. 509. — o) Diamminaethylensulfinplato-Sulfat, $[Pt(NH_3)_2(S(C_2H_4)_2S)]SO_4$, S. 509. — p) Diammindiaethylthioglykolsäureplato-Salze, R = $[Pt(NH_3)_2(H.CO.CH_2.S.C_2H_5)_2]^{\cdot\cdot}$, S. 509. — q) Diammindiaethylphosphinplato-Salze, R = $[Pt(NH_3)_2(P(C_2H_5)_3)_2]^{\cdot\cdot}$, S. 510. — r) Diammindiaethylphosphitplato-Chlorid, $[Pt(NH_3)_2(P(OC_2H_5)_3)_2]Cl_2$, S. 510.

a) Diammindihydrazinplato-Chlorid. **$[Pt(NH_3)_2(N_2H_4)_2]Cl_2$.** α) *Trans-Verbindung.* α¹) *Allein.* — Aehnlich wie β¹) aus trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ und Hydrazinhydrat. Die Verb. fällt auf Zusatz von A. sofort aus. — Farblose mkr. Nädelchen. Beständiger und etwas weniger l. als β¹). HCl gibt beim Erhitzen kein cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, in der Kälte α²). KJ fällt. K_2PtCl_4 erzeugt einen rosaroten, bald unter Dunkelfärbung veränderten Nd. L. Tschugaeff u. M. Grigorjeff (*Ber.* 47, (1914) 2451).

	Berechnet	Tschugaeff u. Grigorjeff. Gefunden		
Pt	53.57	53.48		
N	23.07		23.00	22.71

α²) *Mit 2 Mol. HCl.* — Aus α¹) und HCl in der Kälte. — Verhältnismäßig stabiles und wl. Prod. — Gef. 44.85 % Pt, 19.01 N, 32.73 Cl (ber. 44.66, 19.22, 32.44). Tschugaeff u. Grigorjeff.

β) *Cis-Verbindung.* β¹) *Allein.* — Man läßt Hydrazinhydrat (4 bis 6 ccm) auf trocknes cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (1 g) einwirken, wobei die Temp. von selbst steigt, fügt, wenn nach einigen Minuten alles gel. ist, sofort (sonst erfolgt leicht Zers.) überschüssigen A. hinzu, läßt das abgeschiedene fast farblose bzw. durch eine Spur Pt grau gefärbte Oel kristallinisch erstarren, trennt die Kristalle von der Mutterlauge, wäscht mehrmals mit abs. A., dann mit Ae. und trocknet kurze Zeit an der Luft, schließlich über P_2O_5. — Farblose kleine prismatische Kristalle, die sich aus der konz. Lsg. durch Zusatz von A. wieder ausfällen lassen. Nach einigen Tagen unter Abscheidung von Platinschwarz zers. Außerordentlich ll. in W.; kaum l. in anderen gebräuchlichen Mitteln. Die wss. Lsg. zeigt für die Konz. von 1 g-Mol. auf 250 l bei 25° die elektrische Leitfähigkeit $\mu = 236.6$. Sie zers. sich sehr schnell, bei Zimmer-Temp. meist schon nach 15 bis 20 Minuten. HCl gibt mit der wss. Lsg. einen Nd. von β²). Festes KJ fällt einen farblosen Nd. (aus w. W. große Kristalle), K_2PtCl_4 einen grünlichen flockigen. Die anderen Salze der Base sind ll. — Gef. 53.36 % Pt, 23.57 N (ber. 53.57, 23.07). Tschugaeff u. Grigorjeff (*a. a. O.*, 2448).

β²) *Mit 2 Mol. HCl.* — Hat die Formel $[(NH_3)_2Pt(NH_2.NH_2.H)_2]Cl_4$. — Aus der wss. Lsg. von β¹) auf Zusatz von HCl. Man wäscht mit A. und Ae. und trocknet über P_2O_5. — Reichlicher kristallinischer Nd. Viel beständiger und viel weniger l. als β¹). Trocken wochenlang unverändert; auch in wss. Lsg. verhältnismäßig beständig. In Lsg. zum Teil hydrolytisch gespalten: reagiert gegen Lackmus und Phenolphtalein sauer. Die Hydrolyse erfolgt nach $[Pt(NH_3)_2(N_2H_5)_2]Cl_4 + H_2O = [Pt(NH_3)_2.N_2H_5.N_2H_5)](OH)Cl_3 + HCl = [Pt(NH_3)_2(N_2H_4.N_2H_5)]Cl_3 + HCl + H_2O$, denn K_2PtCl_4 fällt aus der wss. Lsg. einen rosaroten braunstichigen Nd. von $[Pt(NH_3)_2(N_2H_4.N_2H_5)]_2(PtCl_4)_3$ (gef. nach dem Waschen mit k. W., Abpressen und Trocknen über P_2O_5 60.96 u. 61.23 % Pt, 10.71 u. 10.74 N, 27 Cl (ber. 61.08, 10.53, 26.62)). Ueberschüssige sd. etwa halb verd. HCl zers. in einigen Minuten zu gelbem cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (gef. nach dem Auswaschen mit k. W. und Umkristallisieren aus h., mit einigen Tropfen HCl versetztem W. 64.72 u. 65.14 % Pt, 9.70 N (ber. 65.06, 9.03)) und Hydrazinchlorhydrat. Ueberschüssiges NH_3 liefert unter Abscheidung einer kaum wägbaren Menge Platin $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. — Gef. 43.96 % Pt, 19.09 Cl (ber. 44.66, 19.22). Tschugaeff u. Grigorjeff.

b) **Diammindihydroxylaminplato-Salze. $[Pt(NH_3)_2(NH_2OH)_2]^{\cdot\cdot}$=R.**

1. *Hydroxyd.* $R(OH)_2$ (?). — α-$[Pt(NH_3)_2(NH_2OH)_2]Cl_2$, K_2CO_3 und H_2O bilden statt der Verb. zwei verschiedene Körper, von denen der zuerst entstandene wenig Cl, der spätere mehr Cl enthält. Der eine dieser Ndd. [Angabe welcher fehlt] enthält 55.7 u. 55.6% Pt (ber. für R(OH)Cl 55.9). F. Hoffmann (*Hydroxylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg* **1889**, 17). S. a. die Angaben bei RCl_2.

2. *Nitrat.* $R(NO_3)_2$ (?). — Die durch Umsetzung von cis-RSO_4 mit $Ba(NO_3)_2$ entstehende Lsg. gibt beim Verdunsten an der Luft dendritisch anschießende kristallinische Aggregate, deren verschiedene Farbe auf Zers. schließen läßt. Hoffmann.

3. *Sulfat.* RSO_4. *Cis-Verbindung.* — Nach Jörgensen $Pt{:}^{(NH_3)_2}_{(NH_2OH)_2}{:}SO_4$. — 1. Man rührt cis-$RCl_2$ mit wenig W. an, fügt die ber. Menge fein verteiltes Ag_2SO_4 hinzu, rührt wiederholt um, saugt vom AgCl ab und fällt einen Teil mit A. — 2. Man löst cis-RC_2O_4 in der ber. Menge H_2SO_4 und bindet die Oxalsäure durch die ber. Menge $Ca(OH)_2$. — Aus der Mutterlauge nach (1) beim Stehen über H_2SO_4 gelbliche harte regelmäßig ausgebildete, wie Leucitoëder aussehende Kristalle. Ll. in W. bei gewöhnlicher Temp. Bei 30° wird die Lsg. getrübt. Hoffmann (*Dissert.*, 15).

	Berechnet	Hoffmann. Gefunden nach (1)	(2)
Pt	49.79	50.28	50.3
N	14.37	14.57	13.68
H	3.08	3.79	
S	8.20	8.13	8.6

4. *Chlorid.* RCl_2. α) *Trans-Verbindung.* Nach Jörgensen $Cl.NH_2OH.NH_3.Pt.NH_2OH.NH_3.Cl$. — 1. Man gibt zur wss. Lsg. von trans-$[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$ gerade so viel NH_3, daß 2 Mol. aufgenommen werden und 2 weitere Mol. die Verb. abscheiden können, filtriert nach Auftreten der Fällung schnell ab (sonst wird der rötlichweiße flockige Nd. leicht mißfarben), wäscht mit k. W. (in der Wärme leicht Bräunung), löst in möglichst wenig k. HCl, filtriert und versetzt mit konz. HCl unter sorgfältiger Kühlung. Die Darst. ist sehr schwierig, da die Verb. in saurer Lsg. so leicht zers. wird und die 2 Mol. NH_3 so lose gebunden enthält, daß schon bei längerer Einw. von gasförmigem HCl auf die zur Darst. der Verb. bereitete Lsg. der gemischten Base in HCl trotz sorgfältigster Kühlung oft $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$ zurückgebildet wird (gef. 58.5% Pt, ber. 58.6). — 2. Besser: Einengen von in möglichst wenig HCl gel. $R(OH)_2$ [?, wie erhalten?] bei ganz niedriger Temp. und Fällung mit abs. A. — Zarte farblose Nädelchen. Aeußerst ll. in W.; unl. in abs. A. und konz. HCl. Alkalihydroxyde geben einen gelatinösen Nd., wohl $R(OH)_2$; Alkalikarbonat, -oxalat und -phosphat weiße kristallinische Ndd.; K_2PtCl_4 trans-$RPtCl_4$ [S. 498]. H. Alexander (*Ueber hydroxylaminhalt. Platinbasen, Dissert., Königsberg* **1887**; *Ann.* **246**, (1888) 254).

β) *Cis-Verbindung.* — Nach Jörgensen $Cl(NH_2OH)_2Pt(NH_3)_2Cl$. — Man gibt zu cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, das mit der 10-fachen Menge W. verrieben ist, die ber. Menge festes $NH_2OH.HCl$, erwärmt auf dem Wasserbade, gibt unter beständigem Umrühren langsam die ber. Menge K_2CO_3 (in der etwa 5-fachen Menge W.) zu, erwärmt, bis völlige Lsg. erfolgt ist, und läßt erkalten. Ist das ausgeschiedene Prod. beim fehlerhaften Arbeiten dunkel, so löst man in verd. w. HCl, filtriert und fällt das Filtrat mit konz. HCl. — Aus konz. Lsgg. weiße warzenförmig gruppierte Kristalle, die viel schwerer in W. l. sind als das aus verd. Lsgg. mit HCl gefällte Prod. Ll. in w. Säuren, auch Essigsäure. Aus der Lsg. in H_2SO_4 beim Eindampfen unverändert (gef. 52.6 u. 53.2% Pt). Die Lsgg. in W. sind nie völlig klar. Wenn man sie durch Behandlung mit Tierkohle klärt,

so trüben sie sich langsam bei gewöhnlicher Temp., schneller beim Erwärmen unter schwacher Entw. von Gas und Abscheidung eines schmutzig braunen Nd. Auch die Lsgg. in Säuren zeigen, obwohl sie selbst bei längerem Erwärmen klar bleiben, allmählich eine auf beginnende Zers. deutende Gelbfärbung. HCl verändert bei mehrmaligem Eindampfen auf dem Wasserbade nicht (gef. 53.8 % Pt), starke bildet beim Kochen im Kolben an der Luft trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ [s. dieses], bei Luftabschluß $[Pt(NH_3)(NH_2OH)Cl_2]$ [s. dieses] HOFFMANN (*Dissert.*, 10, 15, 18).

α)	Berechnet	ALEXANDER. Gefunden
Pt	53.19	53.12
N	15.32	15.44
Cl	19.43	19.61

β)	Berechnet	HOFFMANN. Gefunden		
Pt	53.2	53.5	52.7	53.1
N	15.3		15.2	
H	3.3		4.4	3.9
Cl	19.43		19.49	19.2

5. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. α) *Trans-Verbindung.* — [Konstitution bei RCl_2.] — Aus konz. Lsg. von trans-RCl_2 und K_2PtCl_4 oder H_2PtCl_6. — Voluminöser Nd. von dunkelgrünen Nädelchen. L. in überschüssigem $PtCl_4$. Aus der Lsg. scheidet sich nach einiger Zeit ein feinpulvriges rotbraunes Kristallmehl ab, wahrscheinlich ein Oxydationsprodukt. ALEXANDER (*a. a. O.*, 250, 255).

β) *Cis-Verbindung.* — [Konstitution bei RCl_2.] — Aus saurer Lsg. von cis-RCl_2 und K_2PtCl_4. — Violetter kristallinischer Nd. Wl. in W. und Säuren. HOFFMANN (*Dissert.*, 11).

	Berechnet	HOFFMANN. Gefunden	
N	8.9	9.7	9.6
H	1.91	2.4	
Pt	61.62	61.1	61.44
Cl	22.52	22.13	

6. *Phosphat.* $RHPO_4,H_2O$. *Cis-Verbindung.* — [Konstitution bei RCl_2.] — Man löst cis-RCl_2 in der 20- bis 30-fachen Menge W., behandelt mit Blutkohle, filtriert, fügt die ber. Menge Na_2HPO_4 in der etwa 10-fachen Menge W. hinzu, läßt über Nacht stehen und entfernt die Verunreinigungen durch mehrfaches Abschlämmen mit reinem W. — Sehr schwach gelbliche zu losen warzenförmigen Knollen zusammengewachsene Nadeln. HOFFMANN (*Dissert.*, 13).

	Berechnet	HOFFMANN. Gefunden				
Pt	47.58	46.90	47.29	48.2	48.68	48.56
N	13.72	13.51	13.14	13.57		
H	3.70	3.82	3.99	4.15		
P	7.60	5.6	6.84	7.31	7.45	

7. *Oxalat.* RC_2O_4. *Cis-Verbindung.* — [Konstitution bei RCl_2.] — Aus cis-RCl_2 und $K_2C_2O_4$. — Fein kristallinischer wl. Nd. HOFFMANN (*Dissert.*, 12).

	Berechnet	HOFFMANN. Gefunden	
Pt	50.78	50.40	50.45
N	14.66	14.86	
H	3.14	3.64	
C	6.26	6.66	

c) Diammindimonoalkylaminplatosalze. $[Pt(NH_3)_2(C_nH_{2n+1}NH_2)_2]X_2$. c[1]) *Diammindimethylaminplato-Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $[Pt(NH_3)_2(CH_3NH_2)_2]PtCl_4$. α) *Trans-Verbindung.* — Hat die Formel [m = CH_3NH_2]: Cl.m.NH_3.Pt.m.NH_3.Cl. — Darst. ähnlich wie bei β). — Matt chamoisfarbiger Nd. von farnkrautähnlichen Aggregaten oder gezahnten, aus kleinen rhombischen Tafeln zusammengewachsenen Nadeln. Nicht erkennbarer Dichroïsmus. S. M. Jörgensen (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 532). [Analysen fehlen.]

β) *Cis-Verbindung.* — Hat die Formel [m = CH_3NH_2]: Cl.m.m.Pt.NH_3.NH_3.Cl. — Man löst cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (leicht) unter Erwärmen in wss. Methylamin, filtriert, übersättigt das Filtrat schwach mit HCl, erwärmt, fügt K_2PtCl_4 zu und läßt stehen. — Chamoisroter prachtvoll glänzender Nd. von cm-langen, u. Mk. ziemlich breiten, aber sehr dünnen, gewöhnlich schief abgeschnittenen oder durch ein fast rechtwinkliges Doma begrenzten dichroitischen Nadeln (parallel der einen Seite des Domas blauviolett, senkrecht dazu chamoisgelb). Jörgensen. [Analysen fehlen.]

c[2]) *Diammindiaethylaminplato-Salze.* $[Pt(NH_3)_2(C_2H_5NH_2)_2]^{\cdot\cdot}$ = R. 1. *Nitrat.* $R(NO_3)_2$. *Trans-Verbindung.* — Man erhitzt die Lsg. von trans-$[Pt(NH_3)_2(NO_3)_2]$ mit Aethylamin. — Farblose feine in W. ll. Nadeln. Cl liefert zitronenfarbige kleine rhombische Tafeln, anscheinend von $[Pt(NH_3)_2(C_2H_5NH_2)_2Cl_2](NO_3)_2$. P. T. Cleve (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **27**, (1870) No. 8, 888 [I]; *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) No. 9, 81 [II]).

2. *Sulfat.* RSO_4. *Trans-Verbindung.* α) *Wasserfrei.* — Aus β) bei 100°. — Gef. 47.19% Pt, 8.15 S (ber. 47.37, 7.65). Cleve (II, 81).

β) *Mit 6(?) Mol. H_2O.* — Man kocht die Lsg. von trans-$[Pt(NH_3)_2(SO_4)]$ (1 Mol.) einige Zeit mit 2 Mol. Aethylamin, bis nach Zugabe von HCl zu einigen Tropfen der Fl. nicht mehr gelbe Kristalle von trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, sondern weiße entstehen, verdampft auf dem Wasserbad und trocknet bei 100°. — Farblose flache lange Nadeln, die in trockener Luft durch H_2O-Verlust weiß werden. — Gef. 18.76% H_2O (ber. 20.15) Cleve.

3. *Chlorid.* RCl_2. α) *Trans-Verbindung.* — Hat die Formel [e = Aethylamin] Cl.e.NH_3.Pt.e.NH_3.Cl. — Sämtliche auf die Verb. bezüglichen Beobachtungen von Cleve [s. unten] werden bestätigt. S. M. Jörgensen (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 526). — 1. Man löst trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ in sd. wss. Aethylamin, läßt abkühlen und trocknet über H_2SO_4 und bei 100°. Cleve (I, 887; II, 80; s. a. dort S. 16). — 2. Man löst umkrist. trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ in wss. Aethylamin, läßt das Filtrat verdunsten, neutralisiert mit einem Tropfen verd. HCl, fügt zur lauwarmen Lsg. abs. A. und läßt stehen. Aus der Mutterlauge kann man noch etwas Salz durch Ae. abscheiden. Man trocknet bei 100°. Ausbeute im ganzen 90%. Jörgensen. — 3. Man löst trans-$[Pt(C_2H_5NH_2)_2Br_2]$ in h. verd. NH_3, verdunstet zur Trockne, löst in w. W., gibt einen Tropfen verd. HCl zu, digeriert mit AgCl, dampft das bromfreie Filtrat ein, fällt die noch w. Fl. mit abs. A. und trocknet bei 100°. Jörgensen. — Nach (1) farblose feine Nadeln. Cleve. Nach (2) und (3) voluminöse M. von schneeweißen seideglänzenden mehrere cm langen, aber sehr dünnen Nadeln. Bei 100° unverändert. Jörgensen. L. in h. W., viel weniger als β). Die Lsg. erstarrt beim Erkalten zu einer festen Masse. Cleve. K_2PtCl_4 gibt trans-$RPtCl_4$ [S. 500]. Beim wiederholten Verdampfen der Lsg. mit HBr scheidet sich eine gelbe wl. M. ab, die aus sd. W. (in dem sie nur wl. ist) mkr. Kristalle, teils rektanguläre Tafeln (trans-$[Pt(C_2H_5NH_2)_2Br_2]$), teils andere Formen (trans-$[Pt(NH_3)_2Br_2]$) (gef. 45.94% Pt, 37.85 Br, ber. für das Gemenge

trans-$[Pt(C_2H_5NH_2)_{5/4}(NH_3)_{3/4}Br_2]$ 46.01, 37.74) ergibt. JÖRGENSEN. KJ liefert in Lsg. schneeweiße perlmutterartige Schuppen, wahrscheinlich von trans-RJ_2; beim Kochen wird langsam NH_3 entwickelt und ein gelbes kristallinisches Pulver abgeschieden, mit viel Aethylamingehalt und 37.65% Pt (ber. für trans-$[Pt(NH_3)_2J_2]$ 40.7%, für $[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$ 36.5). CLEVE. — Gef. (nach (2) oder (3)) 50.03% Pt, 18.22 Cl (ber. 50.00, 18.21). JÖRGENSEN.

β) Cis-Verbindung. *β[1]) Wasserfrei.* — 1. Man löst durch Einw. von Aethylamin auf $PtCl_2$ als rehbraunes amorphes Pulver erhaltenes $[Pt(C_2H_5NH_2)_4]PtCl_4$ völlig durch Kochen mit überschüssigem wss. NH_3, verdampft NH_3, fällt mit A. und krist. wiederholt um. CH. GORDON (*Ber.* 3, (1870) 175). — 2. Man kocht cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ mit wss. Aethylamin, verdunstet die Lsg. auf dem Wasserbade, dann über konz. H_2SO_4 und trocknet darüber. CLEVE (I, 889; II, 79). — Nach (1) farblose Nadeln. GORDON. Nach (2) gelbliche hornartige Masse. CLEVE. HNO_3 gibt beim Abdampfen Kristalle, offenbar von $[Pt(NH_3)_2(C_2H_5NH_2)_2Cl_2](NO_3)_2$. GORDON. KJ erzeugt starken NH_3-Geruch und einen chromgelben Nd. von $[Pt(NH_3)(C_2H_5NH_2)J_2]$. CLEVE.

	Berechnet von GORDON.	Berechnet von CLEVE.	GORDON. Gefunden nach (1)	CLEVE. Gefunden nach (2)
Pt	50.13	50.38	50.21	49.29
C	12.2		12.1	
H	5.1		5.5	
Cl		18.05		18.06

β[2]) Mit ½ Mol. H_2O. — Hat die Formel $Cl.NH_3.NH_3.Pt.e.e.Cl,{}^1/_2H_2O$. — Gleich gut durch Auflösen von cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ in wss. Aethylamin und von cis-$[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$ in verd. NH_3. Man erwärmt in bedeckter Flasche auf dem Wasserbad unter häufigem Umschütteln, filtriert, verdunstet in starkem Zug zur Trockne, krist. aus konz. wss. Lsg. um, indem man mehrere Vol. abs. A. und dann Ae. bis zur bleibenden Trübung zugibt und nach mehrstündigem Stehen in der Kälte durch weiteren Ae.-Zusatz weiter ausfällt, wäscht mit Ae. und trocknet an der Luft. Ausbeute etwas über 70%. — Schwach gelbliche wulstige M. von fett- bis perlglänzenden Schuppen, u. Mk. dünne häufig zerrissene stark gestreifte, durch ein makrodiagonales Doma von 79° bis 80° zugespitzte Tafeln. Verliert neben konz. H_2SO_4 kaum an Gew.; bei 100° sehr langsam $^1/_2H_2O + C_2H_5NH_2 + NH_3$ und hinterläßt trans-$[Pt(NH_3)(C_2H_5NH_2)Cl_2]$ [s. dieses]. Aeußerst ll. in W. K_2PtCl_4 und merkwürdigerweise auch H_2PtCl_6 liefern trans-$RPtCl_4$. HBr gibt trans-$[Pt(NH_3)(C_2H_5NH_2)Br_2]$ und Diplatinaethylaminamminbromid, $Pt_2(C_2H_5NH_2)_2(NH_3)_2Br_6$ [s. bei Platiaken unbekannter Natur]. [Näheres bei diesen Verbb.] JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 522).

	Berechnet		JÖRGENSEN. Gefunden	
Pt	195	48.87	48.77	
$NH_3 + C_2H_5NH_2 + {}^1/_2H_2O$	71	17.79	17.82	17.93
Cl	71	17.79	17.83	

4. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. *α) Trans-Verbindung.* — Hat die Formel $Cl.e.NH_3.Pt.e.NH_3.Cl,PtCl_2$. JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 527). — 1. Man mischt Lsgg. von trans-RCl_2 und von K_2PtCl_4. CLEVE (I, 888; II, 81). — 2. Aus der h. salzsauren Lsg. von trans-RCl_2 durch Fällung mit K_2PtCl_4. JÖRGENSEN. — 3. Auch durch H_2PtCl_6 (Eintropfen in die lauwarme Lsg.). Bei Anwendung von mehr H_2PtCl_6 verwandeln sich die grünen Kristalle allmählich in große orangerote unregelmäßig ausgebildete Kristallkörner. JÖRGENSEN. — Nach (1) grüner voluminöser kristallinischer Niederschlag. CLEVE. Nach (2) grüne glänzende lange Nadeln, die u. Mk. parallel der Längsachse gestreift sind und deutlichen Dichroismus zeigen (parallel rötlichgelb, fast farblos; senkrecht dunkelgrün.). JÖRGENSEN.

β) Cis-Verbindung. — Hat die Formel Cl.NH₃.NH₃.Pt.e.e.Cl,PtCl₂. JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 524). — 1. Man mischt in Lsg. cis-RCl_2 mit K_2PtCl_4 und trocknet bei 100°. CLEVE (I, 889; II, 79). — 2. Man versetzt cis-RCl_2 mit K_2PtCl_4 in w. ziemlich stark salzsaurer Lsg. und läßt erkalten. JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 524). — 3. Man tropft eine Lsg. von reinem H_2PtCl_6 in konz. cis-RCl_2-Lsg. Beim Zufügen von mehr H_2PtCl_6 verwandelt sich die grüne Verb. allmählich in rotbraune glänzende Schuppen, die u. Mk. wesentlich als dünne Tafeln, nach geraden Winkeln gebrochen oder bisweilen unter 45° abgeschnitten, erscheinen und wahrscheinlich $[Pt(NH_3)_2(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]Cl_2$ sind. JÖRGENSEN. — Nach (1) grünes kristallinisches Pulver. CLEVE. Nach (2) oder (3) mehrere cm große Rosetten von sehr langen dünnen blaugrünen Nadeln mit deutlichem Dichroismus (parallel schwach grünlichgelb, senkrecht blaugrün). [Analysen fehlen.] JÖRGENSEN.

			α) CLEVE. (1)		β) CLEVE. (1)	
4C	48.00	7.26				6.39
4N	56.00	8.46			8.34	
20H	20.00	3.02				2.96
2Pt	395.76	59.82	60.45	59.91		
4Cl	141.84	21.44	21.58	21.66		
$[Pt(NH_3)_2(C_2H_5NH_2)_2]PtCl_4$	661.60	100.00				

5. *Jodid.* RJ_2(?). *Trans-Verbindung.* — Entsteht wahrscheinlich in schneeweißen perlmutterartigen Schuppen, wenn man Lsgg. von trans-RCl_2 mit KJ mischt. [Nähere Angaben fehlen.] CLEVE (I, 80).

c³) *Diammindipropylaminplato-Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $[Pt(NH_3)_2(C_3H_7NH_2)_2]PtCl_4$. *α) Trans-Verbindung.* — Hat die Formel [pr = Propylamin] Cl.NH₃.pr.Pt.NH₃.pr.Cl,PtCl₂. — Wie das Aethylaminsalz [S. 500] aus trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ und Propylamin oder aus trans-$[Pt(C_3H_7NH_2)_2J_2]$ und NH_3 (bei nachherigem Behandeln mit AgCl usw.). — Dunkelgrüne glänzende Nadeln. Erinnern, besonders nach Abscheidung aus h. ziemlich stark salzsauren Lsgg., sehr an die des Aethylaminsalzes und sind, wie diese, flach, stark parallel der Längsachse gestreift und deutlich dichroitisch (parallel rötlichgelb, senkrecht dunkelgrün). [Analysen fehlen.] JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 536).

β) Cis-Verbindung. — Hat die Formel Cl.pr.pr.Pt.NH₃.NH₃.Cl,PtCl₂. — Man fällt die salzsaure Lsg. von cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ und Propylamin oder von cis-$[Pt(C_3H_7NH_2)_2Cl_2]$ und NH_3 mit K_2PtCl_4. — Nd. von grünen Nadeln. Aus h. salzsaurem W. große Rosetten von cm-langen dünnen Nadeln mit deutlichem Dichroismus (parallel rötlich, fast farblos; senkrecht blaugrün). [Analysen fehlen.] JÖRGENSEN.

c⁴) *Diammindibutylaminplato-Chlorid.* $[Pt(NH_3)_2(C_4H_9NH_2)_2]Cl_2$. — Man kocht $[Pt(C_4H_9NH_2)_4]PtCl_4$ mit wss. NH_3. — Gef. 44.0% Pt (ber. 45.5). CH. GORDON (*Ber.* **3**, (1870) 176).

d) Diammindidimethylaminplato-Salze. $[Pt(NH_3)_2((CH_3)_2NH)_2]^{\cdot\cdot}$ **= R.** d¹) *Allgemeines.* — Von den Verbb. dieser Gruppe gibt es drei Isomere mit den Formeln I. X[NH₃.NH₃.Pt.(CH₃)₂NH.(CH₃)₂NH]X, II. X[NH₃.(CH₃)₂NH.Pt.(CH₃)₂NH.NH₃]X, III. X[(CH₃)₂NH.NH₃.Pt.NH₃.(CH₃)₂NH]X. Von diesen Formeln kommt I. den α-Verbb. zu. Dagegen läßt es sich nicht entscheiden, welche von den Formeln II. und III. den β-, welche den γ-Verbb. entspricht. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 378).

d²) *Trans-(α-)Verbindungen.* — [Konstitution s. oben.] — 1. *Chlorid.* $R^IC l_2$. — 1. Man digeriert R^IBr_2 mit AgCl und W. und verdunstet die Lsg. im Zug. — 2. Man erwärmt trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ mit wss. Dimethylamin, ver-

jagt aus dem Filtrat durch Verdampfen auf dem Wasserbade das meiste überschüssige Dimethylamin und läßt freiwillig verdunsten. — Diamantglänzende flache gewöhnlich unter einem Winkel von etwa 68° (u. Mk.) abgeschnittene Nadeln. Das lufttrockene ändert über H_2SO_4 oder bei 97° das Gew. nur schwach. L. in etwa 40 T. k. W. Die wss. Lsg. wird durch 4 Vol. abs. A. fast vollständig gefällt. Jörgensen (*a. a. O.*, 383).

	Berechnet	Jörgensen. Gefunden nach (1)	(2)
Pt	50.00	49.71	49.83
Cl	18.21	18.23	18.09

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* R^IPtCl_4. — Man löst nach (1) oder (2) erhaltenes R^ICl_2 [(α) oder (β)] in W., säuert mit HCl an, versetzt mit 10%ig. K_2PtCl_4 und läßt kurze Zeit stehen. — Rotgelbe lange dünne Nadeln, die neben H_2SO_4 oder bei 97° nur Spuren an Gew. verlieren. Jörgensen.

	Berechnet	Jörgensen. Gefunden nach (α)	(β)
Pt	59.46	59.29	59.52
Cl	21.65	21.56	21.58

3. *Bromid.* R^IBr_2. — Man läßt die Lsg. von $[Pt((CH_3)_2NH)_2Br_2]$ in h. verd. NH_3 im Zug verdunsten. — Kristallinisch. Wl. [Nähere Angaben fehlen.] Jörgensen (*a. a. O.*, 383).

d[3]) *Cis-Verbindungen.* α) *Erste Isomere, β-Verbindungen.* — [Konstitution s. oben.] — 1. *Chlorid.* β-$R^{II\text{ bzw. }III}Cl_2$. — Man löst 10 g cis-$[Pt((CH_3)_2NH)_2Cl_2]$ unter Erwärmen auf dem Wasserbade und kräftigem Umschütteln in NH_3, filtriert und läßt bei gewöhnlicher Temp. im Zug verdunsten. — Dicker Sirup, der allmählich zu einer farblosen strahligen Kristallmasse erstarrt. KJ gibt in 10%ig. Lsgg. nach 12 bis 24 Stunden gelbe blanke Blätter, die u. Mk. aus parallel zusammengewachsenen Nadeln bestehen und daher (unter fast geraden Winkeln) gezahnt erscheinen. [Verhalten gegen K_2PtCl_4 s. bei $R^{II\text{ bzw. }III}PtCl_4$. Analysen fehlen.] Jörgensen (*a. a. O.*, 384).

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* β-$R^{II\text{ bzw. }III}PtCl_4$. — 1. Man versetzt die frische in der Kälte bereitete Lsg. von β-$R^{II\text{ bzw. }III}Cl_2$, nach Ansäuren mit einem Tropfen [α] oder dem gleichen Vol. [β] n.HCl, mit 10%ig. K_2PtCl_4-Lsg. — 2. Man verfährt wie bei der Darst. von γ-$R^{II\text{ bzw. }III}PtCl_4,H_2O$ aus β-$R^{II\text{ bzw. }III}Cl_2$, läßt aber die erhaltenen karmoisinroten Nadeln unter der Fl. 48 Stunden stehen. — Nach (1) chamoisfarbiger Nd. von dünnen, u. Mk. vier- und sechsseitigen nicht erkennbar dichroitischen Nadeln, die mit k. W. (in dem sie swl. sind) und dann mit A. gewaschen werden [α], oder größere und dickere, aber auch nicht dichroitische Nadeln [β]. Nach (2) chamoisgelbe ziemlich große Nadeln. Das lufttrockene verändert neben H_2SO_4 oder bei 97° das Gew. kaum. 1 T. erfordert zum Lösen bei

t°	11.6	12.6	13.8	17.7	18.3	20.1
T.W.	1204	1129	1074	750	673	556

Umkristallisieren liefert karmoisinrote Nadeln von γ-$R^{II\text{ bzw. }III}PtCl_4,H_2O$, die sich in ein paar Tagen unter der Mutterlauge wieder in chamoisgelbe verwandeln. Jörgensen (*a. a. O.*, 285, 387, 388).

	Berechnet	Jörgensen. Gefunden nach (1, α)	(2)
Pt	59.45	59.33	59.51
Cl	21.64	21.64	21.48

β) *Zweite Isomere, γ-Verbindungen.* — [Ueber die Konstitution s. oben.] — 1. *Chlorid.* $\gamma\text{-}R^{II\,bzw.\,III}Cl_2$. — Man löst 10 g cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ auf dem Wasserbade unter kräftigem Umschütteln in 40 ccm W. und 30 ccm 30%ig. Dimethylamin-Lsg., läßt im Zug verdunsten und den Sirup neben H_2SO_4 stehen. — M. aus ziemlich großen klaren aber schlecht ausgebildeten Tafeln. KJ gibt in 10%ig. Lsgg. fast sofort einen gelben pulverförmigen Nd. von u. Mk. sehr kleinen an beiden Enden stark zugespitzten Nadeln. [Verhalten gegen K_2PtCl_4 s. bei $\gamma\text{-}R^{II\,bzw.\,III}PtCl_4,H_2O$. Analysen fehlen.] JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 384).

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $\gamma\text{-}R^{II\,bzw.\,III}PtCl_4,H_2O$. — 1. Man säuert die 10%ige Lsg. von $\gamma\text{-}R^{II\,bzw.\,III}Cl_2$ mit n.HCl eben an oder fügt das gleiche Vol. davon zu, versetzt mit K_2PtCl_4, wäscht mit W. und dann mit A. und trocknet an der Luft. — 2. Man läßt die 10%ige Lsg. von $\beta\text{-}R^{II\,bzw.\,III}Cl_2$ einige Tage stehen und verfährt wie nach (1), nachdem man mit n. HCl nur angesäuert [α] oder mit dem gleichen Vol. [β] versetzt hat. — Karmoisinrote lange dünne Nadeln. U. Mk. unter einem Winkel von 35° bis 38° schief abgeschnitten und deutlich dichroitisch (parallel karmoisinrot, senkrecht blaßgräulich-chamoisfarbig). Verliert neben H_2SO_4 langsam das H_2O (gef. 2.61 bis 2.75% (nach (1)) bzw. 2.72%, ber. 2.67). Wandelt sich unter der Mutterlauge (nach (1)) nicht in das chamoisfarbige Isomere $\beta\text{-}R^{II\,bzw.\,III}PtCl_4$ um. Krist. aus W. unverändert wieder aus. Löslichkeit in W. bei den Tempp. t° (p = T. W. auf 1 T. Salz):

t°	11.6	12.6	13.8	16.9	17.7	20.1
p	895	840	804	588	470	325

JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 385).

	Berechnet für das wasserfreie Salz	JÖRGENSEN. Gefunden nach (1)	(2, α)	(2, β)
Pt	59.45	59.33	59.24	59.39
Cl	21.64	21.64	21.58	21.60

e) Diammindianilinplato-Salze. $[Pt(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)_2]^{\cdot\cdot}$ = R. 1. *Nitrat.* $R(NO_3)_2$. α) *Trans-Verbindung.* — Man gibt mit etwas A. gemischtes Anilin zu einer sd. Lsg. von trans-$[Pt(NH_3)_2(NO_3)_2]$ und läßt abkühlen. — Farblose oder schwach rosafarbige dünne meist quadratische Schuppen. Ll. in h. W. Krist. beim Erkalten der Lsg. wieder aus. — Gef. 36.70% Pt, 16.34 Cl (ber. 36.52, 15.50). P. T. CLEVE (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1870**, No. 8, 885 [I]; *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) No. 9, 75 [II]).

β) *Cis-Verbindung.* — Man gibt Anilin zu einer w. Lsg. von cis-$[Pt(NH_3)_2(NO_3)_2]$ und kühlt ab. Das analysierte Prod. war zweimal umkristallisiert. — Glänzende rhombische Schuppen, die durch wenig Harz rosa gefärbt sind. Sll. in h. W. Die Lsg. wird beim Erkalten fest. — Gef. 35.92% Pt, 15.64 Cl (ber. 36.52, 15.50). CLEVE (I, 886; II, 73).

2. *Sulfat.* RSO_4. · *Trans-Verbindung.* — Man gibt Anilin zu einer sd. Lsg. von trans-$[Pt(NH_3)_2(SO_4)]$ und trocknet bei 100°. — Meist farblose dünne rhombische Schuppen. — Gef. 38.43% Pt, 6.37 S (ber. 38.51, 6.23). CLEVE (I, 885; II, 75).

3. *Chlorid.* RCl_2. α) *Trans-Verbindung.* — Man kocht trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ mit W. und Anilin und so viel A., daß sich das Anilin mit dem W. vermischt, kühlt ab und trocknet bei 100°. — Farblose kleine perlmutterglänzende rhombische Schuppen, gewöhnlich verunreinigt durch eine kleine Menge Harz. Ll. in h. W. Krist. beim Abkühlen wieder aus. Königswasser zerstört

beim Kochen das Anilin und liefert einige gelbe oktaedrische, dem trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ ähnliche Kristalle. KJ-Lsg. verjagt beim Kochen Anilin und fällt ein gelbes Pulver von trans-$[Pt(NH_3)_2J_2]$ mit einem geringen Gehalt an Anilin (gef. 40.05 % Pt, ber. 40.73). Oxalsäure liefert einen schweren Nd. von rhomboedrischen Kristallen. K_2PtCl_4 gibt ein dem grünen $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ entsprechendes Doppelchlorid. CLEVE (I, 884; II, 16, 74).

				CLEVE.	
Pt	197.88	40.48	42.25	41.65	
C	144.00	29.46			27.48
N	56.00	11.46			11.97
H	20.00	4.09			4.41
Cl	70.92	14.51	15.08		
$[Pt(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)_2]Cl_2$	488.80	100.00			

β) Cis-Verbindung. — Man erhitzt cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ im geschlossenen Rohr mit Anilin und etwas wss. A., trennt das weiße Pulver von braunem Harz, wäscht mit k. A. und trocknet über konz. H_2SO_4. — Weißes Pulver. Ll. in W. Verliert leicht einen Teil des Anilins. CLEVE (I, 886; II, 72).

	Berechnet		CLEVE. Gefunden		
Pt	197.88	40.48	39.85		39.68
N	56.00	11.46		12.16	
Cl	70.92	14.51			14.81

4. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. *α) Trans-Verbindung.* — Man mischt h. konz. Lsgg. von trans-RCl_2 und von K_2PtCl_4 und trocknet bei 100°. — Chamoisfarbiges glänzendes Pulver, u. Mk. federartig angeordnete Nadeln. Swl. — Gef. 52.33 % Pt, 18.87 Cl (ber. 52.24, 18.72). CLEVE (I, 884; II, 75).

β) Cis-Verbindung. — Aehnlich wie α). — Rosenfarbiger voluminöser Nd. von feinen mkr. Nadeln. — Gef. 51.82 % Pt, 18.51 Cl (ber. 52.24, 18.72). CLEVE (I, 886; II, 73).

5. *Oxalat.* RC_2O_4,H_2O. *Cis-Verbindung.* — Man fällt cis-$R(NO_3)_2$ mit $(NH_4)_2C_2O_4$ und trocknet bei 100°. — Schwach rosa gefärbtes mikrokristallinisches kaum in W. l. Pulver. — Gef. 37.85 % Pt (ber. 37.77). CLEVE (I, 887; II, 74).

f) Diamminalkylendiaminplato-Salze.

$[Pt(NH_3)_2(C_nH_{2n}(NH_2)_2)]X_2$. f[1]) *Diamminaethylendiaminplato-Salze.* **$[Pt(NH_3)_2(C_2H_4(NH_2)_2)]^{\cdot\cdot}$ = R.** 1. *Chlorid.* RCl_2. — Man löst cis-$[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)Cl_2]$ in verd. NH_3 auf dem Wasserbad unter häufigem Umschütteln, verdunstet in starkem Zug, löst die farblose blättrige Kristallmasse in nicht zu viel W. mit einigen Tropfen verd. HCl, gibt reichlich abs. A. zu, versetzt mit Ae. bis zu bleibender ziemlich starker Trübung, läßt etwas stehen, wäscht mit Ae. und trocknet an der Luft. — 2. Die Darst. aus cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ und Aethylendiamin ist auch möglich, aber ziemlich schwierig. Bei Anwendung verd. Lsgg. von Aethylendiamin muß man lange erwärmen, bevor das cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ völlig gel. ist, und selbst dann ist es bisweilen nicht mit dem Aethylendiamin verbunden. Erwärmt man so lange, bis sicher Verb. eingetreten ist, so kann das Aethylendiamin einen Teil des NH_3 austreiben, der letztere sich mit einem anderen Teil des cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ verbinden, und die Lsg. neben RCl_2 auch $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)_2]Cl_2$ und vielleicht noch andere Verbb. enthalten. Am besten: Man gibt einen großen Ueberschuß (20 ccm) einer konz. (50 %ig.) Aethylendiamin-Lsg. zu cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, taucht das im verschlossenen Reagenzglas befindliche Gemisch abwechselnd in ein sd. Wasserbad und schüttelt, läßt abkühlen, versetzt mit 40 ccm verd. HCl und

filtriert in einen großen Ueberschuß gesättigter $HgCl_2$-Lsg., wäscht das $HgCl_2$-Doppelsalz mehrere Male mit gesättigter $HgCl_2$-Lsg., zers. durch H_2S, versetzt das Filtrat (wenn es in ganz starker Konz. mit abs. A. keinen Nd. mehr gibt und folglich von $[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)_2]Cl_2$ frei ist) mit viel A. und Ae. und reinigt durch nochmaliges Ueberführen in das $HgCl_2$-Salz. — Seidenglänzende breite sehr dünne Blätter. Verliert bei 100° nicht an Gew. Sll. in W. Eine 5 %ige Lsg. wird durch mehrere Vol. konz. HBr nicht gefällt; auch nicht durch festes KJ, selbst wenn die Fl. damit gesättigt wird. $HgCl_2$ gibt einen weißen Nd. von mkr. kurzen schiefen Prismen. H_2PtCl_6 bildet $RPtCl_4$, bei Ueberschuß und Stehenlassen $RPtCl_6$ [s. unten]. Die 5 %ige, mit 1 Vol. verd. HCl versetzte und zum Sieden erhitzte Lsg. gibt mit K_2PtCl_4 beim Schütteln einen lilagrauen warzigen Nd. aus selbst u. Mk. sehr feinen Nädelchen; die k. neutrale Lsg. einen helleren nicht warzigen ziemlich voluminösen Nd. S. M. Jörgensen (*J. prakt. Chem.* [2] 39, (1889) 5 [II]).

	Berechnet		Jörgensen. Gefunden nach (1)	(2)
2Pt	390	54.17	54.14	54.12
4Cl	142	19.72	19.38	19.46

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. — Lilagrau. — Gef. 62.17 % Pt, 22.43 Cl (ber. 62.30, 22.68). S. M. Jörgensen (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 374 [III]).

3. *Platinichlorid. Bzw. Chloroplateat.* $RPtCl_6$. — Aus RCl_2 und überschüssigem H_2PtCl_6. — Orangefarbiger voluminöser kristallinischer Nd.; u. Mk. kurze hellgelbe Prismen. Jörgensen (II, 5).

f[2]) *Diamminpropylendiaminplato-Salze.* $[(Pt(NH_3)_2(C_3H_6(NH_2)_2)]^{\cdot\cdot} = R$. 1. *Chlorid.* RCl_2. α) *Mit inaktivem Propylendiamin.* — Nur in Lsg. bekannt. Man tropft NH_3 in die sd. Aufschwemmung von $[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)Cl_2]$ in W., bis eine klare Lsg. entsteht. [S. a. Verb. 2.] A. Werner (*Z. anorg. Chem.* 21, (1899) 237).

β) *Mit linksdrehendem Propylendiamin.* — Man versetzt wss. cis-$[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)Cl_2]$ bei Wasserbadwärme mit der ber. Menge NH_3, engt ein, fällt mit konz. A. und krist. aus etwas verd. A. um. — Die 17.47 %ige Lsg. hat $D.^{25}_{4}$ 1.1141 und die Drehungsvermögen $[\alpha]_D + 25.17°$ und $[M]_D + 94.14°$ bei 25°. Molarleitfähigkeit bei der Verd. 1000 : 260.5. L. Tschugaeff u. W. Sokoloff (*Ber.* 40, (1907) 3463).

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. — Man versetzt RCl_2-Lsg., nachdem sie bis zum Verschwinden des NH_3-Geruchs gekocht ist, mit K_2PtCl_4, wäscht mit W. und trocknet. — Lilafarbig; mikrokristallinisch; fast unl. Werner.

	Berechnet	Werner. Gefunden	
Pt	60.48	60.02	60.50
Cl	8.86	9.05	

g) Diammindipyridinplato-Salze. $[Pt(NH_3)_2(C_5H_5N)_2]^{\cdot\cdot} = R$. 1. *Chlorid.* RCl_2. α) *Trans-Verbindung. Mit 1 Mol.* H_2O. — Hat die Formel [py = Pyridin]: Cl.py.NH_3.Pt.py.NH_3.Cl,H_2O. Jörgensen (*J. prakt. Chem.* [2] 33, (1886) 513 [I]). — Je nachdem man NH_3 auf trans-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ oder Pyridin auf trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ einwirken läßt, erhält man zwei verschiedene Isomere. P. Klason (*Ber.* 28, (1895) 1491; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1895, 302 [I]). [Näheres s. unten bei den Darstt. (1) und (3).] Die Verbb. sind identisch. Das wurde auch von Klason, der seine

Verss. wiederholte, brieflich bestätigt (die Resultate seiner ersten Angaben waren durch unreines Pyridin verursacht). [S. jedoch die folgende Angabe.] JÖRGENSEN (III, 375). „Platoamminpyridinchlorür" und „Platopyridinamminchlorür" sind tautomer und haben die Konstitutionen $(NH_3)_2Pt(C_5H_5N.Cl)_2$ und $(C_5H_5N)_2Pt(NH_3.Cl)_2$. [Näheres im Original.] KLASON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 6, 37; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 36 [II]). — 1. Man läßt Pyridin auf trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ bei etwa 5° mehrere Tage unter Schütteln einwirken, konz. die Lsg. in der Leere und gibt A. zu. KLASON (I). — 2. Man löst trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ in verd. Pyridin auf dem Wasserbade und fällt das Filtrat wie bei (4) mit Alkohol. JÖRGENSEN (I). — 3. Man arbeitet nach (1) mit trans-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ und NH_3. KLASON (I). — 4. Man schüttelt trans-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ in verd. NH_3 auf dem Wasserbade fleißig, stellt das Filtrat in starken Zug, bis das freie NH_3 völlig verflüchtigt ist, versetzt mit einigen Tropfen verd. HCl und mit 3 bis 4 Vol. A. von 95 Tr., wäscht mit A. und trocknet an der Luft und bei 100°. JÖRGENSEN (I).

Nach (1) weiße mkr. kurze Nadeln; krist. beim Versetzen der konz. Lsg. mit A. nur langsam und unvollständig. KLASON (I). Nach (2) und (4) schneeweißes Pulver aus mkr. Prismen, häufig, besonders bei Abscheidung aus konzentrierteren Lsgg., zu Rosetten, Sternen oder garben- und besenförmigen Aggregaten zusammengewachsen. Verliert neben konz. H_2SO_4 sehr langsam $^1/_2$ Mol H_2O (gef. nahe an 2%; ber. 1.89); in lufttrocknem Zustande bei 100° 1 Mol. (gef. 3.6 bis 3.8% ber. 3.78). JÖRGENSEN (I). Geht nach (1) beim Erwärmen in trocknem Zustand auf 100° leicht und vollständig in das nach (3) erhaltene „isomere" [s. oben] Prod. über. Diese Umwandlung erfolgt allmählich ebenfalls beim Erwärmen der Lsg. des nach (1) erhaltenen Prod. auf dem Wasserbade, während auch die umgekehrte Umwandlung bei dieser Behandlung vielleicht spurenweise, bei Ggw. von HCl bestimmt erfolgt. Nach (3) löst sich 1 T. in etwa 11.4 T. W. von 18°, nach (1) viel mehr. KLASON (I). Nach (2) und (4) sll. in k. W.; unl. in konz. Alkohol. JÖRGENSEN (I). Chlorieren mit $KMnO_4$ und HCl und Kochen mit sehr überschüssiger HCl liefert trans-$[PtC_5H_5N)_2Cl_4]$ [s. dieses], daneben, besonders nach Stehen und Erkaltenlassen, große gelbe oktaedrische Kristalle von trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ [s. dieses]. JÖRGENSEN (I). HBr gibt in der wss. Lsg. nach (1) einen körnigen Nd., nach (3) weiße besenförmig angeordnete Nadeln, KLASON (I), nach (2) und (4) (konz. HBr) einen weißen Nd. von besen- und garbenförmigen Aggregaten, sehr ähnlich denen, die aus dem Chlorid durch A. fallen. JÖRGENSEN (I). KJ gibt in der Kälte: nach (1) gelbe Kristallkörner, nach (3) weiße Nadeln, KLASON (I), nach (2) und (4) farblose gezahnte Nadeln, die beim Kochen mit der überstehenden Fl. in gelbes Pulver unter Entw. von Pyridingeruch verändert werden. J in KJ in nicht zu großer Menge liefert eine braune Fällung, die sich bald zu einer voluminösen M. von feinen braunen Nadeln ohne Dichroismus ansammelt. H_2PtCl_6 gibt nach (1) sogleich ein gelbes kristallinisches Pulver, nach (3) blaßgelbe farnkrautähnliche Kristallaggregate, KLASON (I), nach (2) und (4) einen ziemlich blaßgelben reichlichen Nd. von flachen farnkrautähnlichen Aggregaten. JÖRGENSEN (I). K_2PtCl_4 liefert nach (1) allmählich auskristallisierende Körner von unregelmäßigem Umfang von $RPtCl_4$ („Ammoniakplatinpyridinplatinchlorür, $(NH_3)_2Pt(C_5H_5N)_2PtCl_4$"], nach (3) feine lange verfilzte Nadeln von $RPtCl_4$ („Pyridinplatinamminplatinchlorür, $(C_5H_5N)_2Pt(NH_3)_2PtCl_4$"], KLASON (I), nach (2) und (4) chamoisfarbige Nadeln von trans-$RPtCl_4$. JÖRGENSEN (I).

	Berechnet		KLASON. Gefunden nach (1)	JÖRGENSEN. (2)	(4)
Pt	195	42.58	42.81	42.45	42.45
Cl	71	15.50	15.30	15.42	15.57

β) Cis-Verbindung. *β*[1]) *Mit 1 Mol.* H_2O. — Hat die Formel $Cl.NH_3.NH_3.Pt.py.py.Cl$. Jörgensen (I, 510). — Man löst cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ in Pyridin oder cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ in NH_3. — Krist. nur schwierig in blumenkohlähnlichen, in W. sll. Massen. — Gef. in der lufttrocknen Verb. 42.13 % Pt, 3.78 H_2O (ber. 40.96, 3.57). P. Klason (*Ber.* 37, (1904) 1360).

β[2]) *Lösung.* — Gleich leicht erhalten beim Lösen von cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ in h. verd. NH_3 und von cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ in h. wss. Pyridin. Wird (im Gegensatz zu trans-RCl_2) aus der neutralen oder schwach sauren wss. Lsg. nicht durch abs. A. ausgefällt, kann aber aus der mit A. versetzten Lsg. durch Zusatz von reichlichem Ae. kristallinisch abgeschieden werden. Erwärmen mit konz. HCl bildet $[Pt(NH_3)(C_5H_5N)Cl_2]$, bei reichlichem Zutritt der Luft $Pt_2(C_5H_5N)_2(NH_3)_2Cl_6$ [s. bei Platiaken unbekannter Natur], das bei gleicher Behandlung auch aus der Mutterlauge von $[Pt(NH_3)(C_5H_5N)Cl_2]$ entsteht. Durch starkes Uebersättigen mit HCl, Versetzen mit $KMnO_4$ und längeres Erhitzen erhält man $[Pt(NH_3)(C_5H_5N)Cl_4]$; durch K_2PtCl_4 cis-$RPtCl_4$. [Näheres hierüber s. bei den vier Verbb.]. Jörgensen (I, 510).

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. *α) Trans-Verbindung.* — Hat die Formel $Cl.py.NH_3.Pt.py.NH_3.Cl,PtCl_2$. Jörgensen (I, 515). Auch hier nimmt [vgl. die Angaben bei trans-RCl_2, S. 505] Klason (I, 1491) zwei isomere Formen, „Ammoniakplatinpyridinplatinchlorür", $(NH_3)_2Pt(C_5H_5N)_2PtCl_4$, und „Pyridinplatinamminplatinchlorür", $(C_5H_5N)_2Pt(NH_3)_2PtCl_4$, an. — 1. Man fällt trans-RCl_2 aus k. neutraler oder schwach saurer [*α*] oder h. stark saurer [*β*] Lsg. mit K_2PtCl_4, oder (ebenfalls [*β*]) krist. aus h. verd. HCl um. Trocknen bei 100°. Jörgensen. — 2. Man gibt zu trans-RCl_2 und zwar zu dem leichter l. der beiden isomeren Prodd. (dem „Ammoniakplatinpyridinchlorür") K_2PtCl_4. Klason. — 3. Wie nach (2) mit dem weniger l. Prod. (dem „Pyridinplatinamminchlorür"). Klason. — Nach (1, *α*) blaß chamoisfarbiger sehr voluminöser Nd. von langen dünnen verfilzten Nadeln, nach (1, *β*) schön gelbroter ziemlich großkristallinischer Nd. von u. Mk. scharf aber unregelmäßig ausgebildeten schief abgeschnittenen Prismen, oftmals mit gekrümmten Flächen. Jörgensen. Nach (2) allmählich auskristallisierende Körner von unregelmäßigem Umfang, nach (3) feine lange verfilzte Nadeln. Klason. Bei 100° unverändert. Unl. in W. und Alkohol. Jörgensen.

			Jörgensen.		Klason.
			Gefunden		
	Berechnet		nach (1, *α*)	(1, *β*)	(2)
Pt	390	53.87	53.90	53.79	54.01
Cl	142	19.61	19.56	19.86	

β) Cis-Verbindung. — Hat die Formel $Cl.NH_3.NH_3.Pt.py.py.Cl,PtCl_2$. Jörgensen (I, 512). — 1. Man fügt die Lsg. von cis-RCl_2 zu h. wss. K_2PtCl_4 und trocknet bei 100°. Jörgensen (I). — 2. Aus cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ durch Lösen in verd. NH_3, Filtrieren, Erhitzen zum Sieden, Versetzen mit reichlichen Mengen verd. HCl und Eingießen in h. K_2PtCl_4-Lsg. S. M. Jörgensen (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 370 [III]). — Nach (1) und (2) charakteristische karmoisinrote, Jörgensen (I; II), prächtig glänzende flache Nadeln von schwachem aber deutlichem Dichroismus (parallel blaß chamois, fast farblos, senkrecht blaß blauviolett). Das lufttrockene bleibt bei 100° unverändert. Unl. in k. W. und in Alkohol. Jörgensen (1, 510).

			Jörgensen.		
	Berechnet		Gefunden		
			nach (1)		(2)
Pt	390	53.87	53.71	53.68	53.71
Cl	142	19.61	19.54	19.71	19.58

h) Diammindiproprionitrilplato-Cyanid. $[Pt(NH_3)_2(C_2H_5CN)_2](CN)_2$(?). — Man läßt auf die mit dem 4- bis 5-fachen Vol. Ae. versetzte konz. alkoh. Lsg. von $[Pt(C_2H_5CN)_2(CN)_2],2H_2O$ überschüssiges wss. NH_3 einige Tage einwirken, filtriert vom $[Pt(NH_3)_4]Pt(CN)_4$ ab, verdampft zur Trockne, nimmt mit abs. A. auf und dampft über H_2SO_4 ein. Dabei scheidet sich eine rotbraune M. aus, von der die

zuerst ausgeschiedenen Kristalle $(NH_4)_2Pt(CN)_4$ sind, während die zuletzt entstandenen wohl die vorliegende Verb. darstellen. — Sll. in W. und A.; daraus beim Verdunsten gelbe lange stark glänzende Nadeln mit prachtvollem violetten Flächenschiller. — Gef. 50.98% Pt (ber. 50.26). C. von Thann (*Ber. Wien. Akad.* **31**, (1856) 13; *Ann.* **107**, (1858) 321).

i) Diammindiaminoacetalplato-Salze. **$[Pt(NH_3)_2(NH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2)_2]^{..}$ = R.** 1. *Chlorid.* RCl_2. — 1. Man schüttelt bei gewöhnlicher Temp. eine Lsg. von 0.9 g $[Pt(NH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2)_2Cl_2]$ mit 2 ccm 25%ig. NH_3 und 20 ccm W. bis zum völligen Lösen (etwa 2½ Woche lang) und verdampft zur Trockne. — 2. Man schüttelt 1 g $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ mit 1 g Aminoacetal und 30 ccm W. 3 Wochen. — Gummi. Nicht kristallisierbar. L. Tschugaeff u. B. Orelkin (*Compt. rend.* 155, (1912) 1023).

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. — Aus RCl_2. — Lilafarbige mkr. Nadeln. Schmp. 151°. Unl. in W. und den gewöhnlichen organischen Mitteln. Tschugaeff u. Orelkin.

k) Diammindithioharnstoffplato-Chlorid. **$[Pt(NH_3)_2(CS(NH_2)_2)_2]Cl_2$.** — Ist augenscheinlich nach dem Typus $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ zusammengesetzt, indem 2 Mol. NH_3 durch 2 Mol. $CS(NH_2)_2$ ersetzt sind. — Man löst trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ bei Ggw. von Thioharnstoff in w. W. (schnell) auf und dampft die farblose Lsg. ein oder versetzt mit HCl. — Schneeweiße Nädelchen; aus h. W. farblose glänzende Prismen. Ll. in W. NH_3 gibt keinen, KOH sofort einen kristallinischen chlorfreien Nd. Dieser ist zwl. in W.; bläut auch nach anhaltendem Auswaschen mit W. und A. rotes Lackmuspapier. Der frisch gefällte ist l. in HCl unter Rückbildung von RCl_2. Zers. sich beim Stehen und besonders beim Erwärmen unter B. eines bräunlichgelben amorphen Prod. N. Kurnakoff (*J. prakt. Chem.* [2] 50, (1894) 501, 503; *J. russ. phys. Ges.* 25, (1893) 565; *C.-B.* **1894**, I, 460).

	Berechnet	Kurnakoff. Gefunden		
Pt	43.53	43.18		43.04
Cl	15.85		16.04	15.75

l) Diammindiphosphamidplato-Chlorid. **$[Pt(NH_3)_2(P(NH_2)_3)_2]Cl_2$.** *Ammoniumchlorid-Diammindiphosphamidplato-Chlorid.* $6NH_4Cl,[Pt(NH_3)_2(P(NH_2)_3)_2]Cl_2$. — *Bzw.* $6NH_4Cl,P_2(NH_2)_6PtN_2H_4.2HCl$. — Man leitet bis zur Sättigung trockenes NH_3 in Benzol-Lsg. von $[Pt(PCl_3)_2Cl_2]$, preßt das überschüssige Benzol ab und trocknet in der Leere über H_2SO_4. G. Quesneville (*Monit. scient.* [3] **6**, (1876) 669).

		Quesneville.	
Pt	25.27	26.0	25.1
P	7.9		7.2
N	25.08	24.2	
H	5.37	6.1	
Cl	36.34	35.8	36.7
$6NH_4Cl,[Pt(NH_3)_2(P(NH_2)_3)_2]Cl_2$	99.96		

m) Diammindicarbonylplato-Chlorid. **$[Pt(NH_3)_2(CO)_2]Cl_2$.** — Hat als Platosodicarbonyldiamindichlorhydrat die Formel $N_2H_4(PtC_2O_2).Cl_2H_2$. — Man sättigt eine Lsg. von $[Pt(CO)_2Cl_2]$ in CCl_4 mit getrocknetem NH_3. Beim Erhitzen von trockenem $[Pt(CO)_2Cl_2]$ mit NH_3 bis zum Schmp. ist die Rk. zu lebhaft, da Pt in Freiheit gesetzt und NH_4Cl entwickelt wird. Beim Leiten von NH_3 über $[Pt(CO)_2Cl_2]$ wird das letztere nur oberflächlich heller gefärbt. — Hellgelb, voluminös. Schm. beim Erhitzen unter Hinterlassung eines Rückstands von Pt, während NH_4Cl,

N, H und eine stark und scharf riechende flüchtige Fl. (vielleicht Formylchlorid) entweichen. W. zers. unter Abscheidung von schwarzem Pt und B. von NH_4Cl und CO_2. P. SCHÜTZENBERGER mit TOMMASI (*Compt. rend.* **70**, (1870) 1288). [Analysen fehlen.]

n) Diammindimethylsulfinplato-Chlorid. **$[Pt(NH_3)_2((CH_3)_2S)_2]Cl_2$.** *Bzw. Platoamminmethylsulfin-Chlorür.* $(NH_3)_2 \equiv Pt = ((CH_3)_2S.Cl)_2$. — Man löst trans- oder cis-$[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2]$ in A. oder Chloroform und setzt die ber. Menge alkoh. NH_3 zu. — Aus konz. wss. Lsg. durch A. und Ae. schöne weiße Prismen. KJ gibt trans-$[Pt((CH_3)_2S)_2J_2]$ (gef. 35.21% Pt, ber. 34.02); Phenylsulfhydrat in der Hauptsache Platinphenylmercaptid. — Gef. 45.83% Pt, 6.91 N (ber. 45.99, 6.60). P. KLASON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 6, 38; *J. prakt. Chem.* [2] **67**, (1903) 37).

o) Diamminaethylensulfinplato-Sulfat. **$[Pt(NH_3)_2(S(C_2H_4)_2S)]SO_4$.** — 1. Man gibt die ber. Menge NH_3 zu $[Pt(S(C_2H_4)_2S)(SO_4)]$. H. LÖNDAHL (*Lunds Årsskr.* **27**, (1890/91) II, No. 3, 37). — 2. Gibt man zu wss. $[Pt(S(C_2H_4)_2S)_2]SO_4$ allmählich die ber. Menge NH_3 und läßt dann verdunsten, so erhält man einen dunkelbraunen nach Sulfid riechenden Sirup, der ll. ist und nach dem Verdunsten wieder einen Sirup bildet, der im Exsikkator zu einer grün und blau schimmernden festen M. von kristallinischer Struktur wird. Durch wiederholtes Lösen und Verdunsten erhält man farblose kleine deutlich ausgebildete ll. Prismen, eingebettet in eine dunklere schlechter kristallisierende M. Da aus dem erhaltenen Prod. ein völlig reiner Körper nicht isoliert werden konnte, wurde die gesamte M. analysiert [s. unten]. Dabei ergab sich das Verhältnis Pt : S : N = 1 : 3.45 : 2.07. Ob dieselbe Verb. wie nach (1), oder ein isomeres Prod. vorliegt, ist fraglich. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 40). — Nach (1) gut krist. KCl gibt keinen, KBr unter Entw. von NH_3 einen geringen Nd. Die mit einem großen Ueberschuß von KBr versetzte Lsg. liefert beim Behandeln mit KJ einen reichlichen Nd. unter deutlicher Entw. von NH_3. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 38).

	Berechnet			LÖNDAHL. Gefunden			
		nach	(1)			(2)	
Pt	43.82		44.99		39.44	40.20	
N	6.29			5.98			5.93
S	21.57	20.97	19.16			22.50	

p) Diammindiaethylthioglykolsäureplato-Salze. **$[Pt(NH_3)_2(H.CO_2.CH_2.S.C_2H_5)_2]^{\cdot\cdot} = R$.** 1. *Nitrat.* $R(NO_3)_2,H_2O$. — Man läßt das Gemisch von 1.18 g (1/300 Mol.) trans-$[Pt(NH_3)_2(NO_3)_2]$ in 25 ccm W. mit 0.80 g Aethylthioglykolsäure (2/300 Mol.) freiwillig verdunsten und krist. aus W. um. — Farblose rosettenförmig gruppierte prismatische Kristalle. Erhitzen im Kapillarröhrchen bei 115° bis 116° zers. unter starker Entw. von Gas. Ll. in k. W. zu einer stark sauer reagierenden Lsg. Gibt bei der Dest. mit NaOH nur wenig NH_3 ab [Zahlen im Original]. L. RAMBERG (*Ber.* **46**, (1913) 2360, 2362).

	Berechnet	RAMBERG. Gefunden	
Pt	31.92	32.11	
S	10.49	10.47	
N	9.16		9.33

2. *Sulfat.* RSO_4. — Man schüttelt eine Lsg. von 1.40 g Aethylthioglykolsäure in 10 ccm W. bei gewöhnlicher Temp. mit 200 g trans-$[Pt(NH_3)_2(SO_4)]$ eine Stunde lang, läßt die schwach gelbliche klare Lsg. freiwillig verdunsten, wäscht mit k. W. und krist. aus lauwarmem W. um. — Farblose Tafeln oder Prismen. Gibt bei der Dest. mit NaOH nur wenig

NH_3 ab. [Zahlen im Original.] $Ba(OH)_2$-Lsg. bildet unter $BaSO_4$-Abscheidung Diaethylthioglykolatodiamminplatin, $[Pt(NH_3)_2(CO_2.CH_2.S.C_2H_5)_2]$. [S. dieses.] K_2PtCl_4 liefert einen Nd. von $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (gef. 64.4% Pt, 23.5 Cl; ber. 65.0, 23.6) und eine Mutterlauge von Monochlordiaethylthioglykolatoplatosäure, $(H.CO_2.CH_2.S.C_2H_5)PtCl(CO_2.CH_2.S.C_2H_5)$ (gef. 41.6% Pt, 7.7 Cl, 13.2 S; ber. 41.5, 7.6, 13.7). RAMBERG (*a. a. O.*, 2361).

	Berechnet	RAMBERG. Gefunden	
Pt	34.51	34.37	
N	4.95		4.94
S	17.01	16.77	

q) D i a m m i n d i a e t h y l p h o s p h i n p l a t o - S a l z e. $[Pt(NH_3)_2(P(C_2H_5)_3)_2]^{\cdot\cdot}$ = R. 1. *Chlorid.* RCl_2. — Das Bestehen der beiden verschiedenen Verbb. dieser Formel ist unvereinbar mit den Anschauungen von WERNER und von JÖRGENSEN. P. KLASON u. J. WANSELIN (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 7, 4; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 42).

α) *Erstes Isomeres. Bzw. Platoammintriaethylphosphinchlorür.* $(NH_3)_2Pt[P(C_2H_5)_3Cl]_2$. — Man fällt mit überschüssigem trocknen NH_3 behandelte und einige Tage stehen gelassene Lsg. von trans-$[Pt(P(C_2H_5)_3)_2Cl_2]$ mit Ae., saugt ab, wäscht mit Ae. und läßt diesen verdunsten. — Das frisch dargestellte ist ll. in W. Wird bald unter Verlust von NH_3 unl. K_2PtCl_4 gibt mit der Lsg. keinen Nd. — Gef. 4.51% N (ber. 5.22). KLASON u. WANSELIN.

β) *Zweites Isomeres. Bzw. Platotriaethylphosphinamminchlorür.* $((C_2H_5)_3P)_2Pt[NH_3Cl]_2$. — 1. Man läßt 2 Mol. Triaethylphosphin auf 1 Mol. trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ bei Ggw. von W. bei gewöhnlicher Temp. wirken. So nur in Lsg. zu erhalten, da die Verb. allmählich in α) übergeht und dann NH_3 verliert. — 2. Man schüttelt trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, Triaethylphosphin und Chloroform und trennt den Nd. durch Schlämmen von $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. — Weiß. K_2PtCl_4 gibt (im Gegensatz zu α)) eine dem grünen $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ entsprechende Doppelverb. [s. unter 2]. KLASON u. WANSELIN.

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. *Bzw. Platotriaethylphosphinamminchlorür-Platochlorür.* $((C_2H_5)_3P)_2Pt[NH_3Cl]_2,PtCl_2$. — Aus Verb. 1, β) in wss. Lsg. [α] oder in festem Zustande [β] und K_2PtCl_4-Lsg. — Hellrote kleine Schuppen. KLASON u. WANSELIN.

	Berechnet	KLASON u. WANSELIN. Gefunden (α)	(β)
Pt	48.63	48.37	48.59
N	3.48	3.85	
Cl	17.70	17.40	17.74

r) D i a m m i n d i m e t h y l p h o s p h i t p l a t o - C h l o r i d. $[Pt(NH_3)_2(P(OCH_3)_3)_2]Cl_2$. — Nach SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 70, (1870) 1414) *Hexoxaethyldiphosphoplatindiamminchlorhydrat.* — Man löst $[Pt(P(OCH_3)_3)_2Cl_2]$ in NH_3, verdampft die farblose Lsg. in der Leere über H_2SO_4 und trocknet ebenso. P. SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] 18, (1872) 157); A. ROSENHEIM u. W. LEVY (*Z. anorg. Chem.* 43, (1905) 41). — Weiße kristallinische, sehr zerfließliche M., SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE; weiße Kristalle. ROSENHEIM u. LEVY. Sll. in W., SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE, ROSENHEIM u. LEVY, und in Alkohol. SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE.

			Schützenberger u. Fontaine.				Rosenheim u. Levy.
Pt	197	35.81		35.6			35.53
2N	28	5.09				5.34	
2P	62	11.27					11.14
6O	96	17.48					
6C	72	13.09			12.4		
24H	24	4.36			4.35		
2Cl	71	12.90	12.80				13.25
$[Pt(NH_3)_2(P(OCH_3)_3)_2]Cl_2$	550	100.00					
NH_3		6.21					6.93

C^2. *A = Amin.*

a) D i h y d r o x y l a m i n d i p y r i d i n p l a t o - S a l z e.
$[Pt(NH_2OH)_2(C_5H_5N)_2]^{\cdot\cdot}$=R. 1. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. — Man erwärmt cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ mit der 20-fachen Menge W. und überschüssigem $NH_2OH.HCl$ in einem Kolben mit Ansatzrohr unter beständigem Umschütteln zum Sieden, gibt langsam K_2CO_3-Lsg. hinzu, unterbricht, sobald eine Klärung des Kolbeninhalts beginnt, das Erwärmen, schüttelt, bis die Rk. beendigt ist (dann ist die über dem Bodensatz stehende Fl. völlig klar), kühlt schnell ab, filtriert und versetzt mit K_2PtCl_4 solange noch ein Nd. erfolgt. — Fleischrot. Feinkristallinisch. K. W. löst wenig, sd. zers. Aus etwa 120 T. h. verd. HCl umkristallisierbar. Konz. HCl zers. in cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ und in $[Pt(NH_2OH)(C_5H_5N)Cl_2]$ [s. dieses]. — Gef. 51.59 % Pt, 16.05 C, 2.59 H, 8.13 N, 18.13 Cl (ber. 51.52, 15.91, 2.12, 7.43, 18.78). F. Hoffmann (*Hydroxylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg* 1889, 26).

2. *Hydroxyd-Platochlorid. Bzw. -Chloroplatoat.* $2R(OH)_2,3RPtCl_4,8H_2O$. — 1. Unrein beim Verreiben von $RPtCl_4$ mit sehr starkem NH_3. — 2. Man verreibt $RPtCl_4$ mit starkem NH_3, saugt schnell ab und wäscht mit demselben NH_3 so lange, wie das Filtrat noch gefärbt wird. Das ammoniakalische anfangs rote, dann schmutzig braun werdende Filtrat scheidet nach dem Verdunsten des NH_3 in der Leere über H_2SO_4 grüne Kristalle, vermischt mit gelben, aus, die 63.72 % Pt, 10.31 N, 23.07 Cl enthalten und offenbar ein Gemenge von $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ und von einer mehr N und weniger Pt und Cl enthaltenden Verb. sind. — Rosafarbig. L. in HCl bis auf einen kleinen Rückstand (wohl cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$). Aus dieser Lsg. fällt zunächst $RPtCl_4$ und aus dem Filtrat davon unreines $[Pt(NH_2OH)(C_5H_5N)Cl_2]$ (gef. 49.62 % Pt, 7.4 N, 17.34 C, 2.98 H, 18.54 Cl; ber. 51.52, 7.43, 15.91, 2.12, 18.78) aus. Hoffmann (*Dissert.*, 32).

			Hoffmann.	
	Berechnet		Gefunden	
		nach	(1)	
C	18.2			15.56
H	3.02			2.93
N	8.4		9.05	
Pt	47.0	47.63		
Cl	12.8	11.04		

						Hoffmann. Gefunden (2)					
C					17.2	19.72	14.7	19.72	20.55		
H					2.62	3.35	3.28	3.10	2.92		
N		8.99	8.57	8.59							
Pt	48.25									47.10	47.75
Cl	12.35									12.47	

b) Dialkylamindialkylaminplato-Salze.

$[Pt(C_mH_{2m+1}NH_2)_2(C_nH_{2n+1}NH_2)_2]X_2$. b[1]) *Dimethylamindiaethylaminplato-Chlorid.* $[Pt(CH_3NH_2)_2(C_2H_5NH_2)_2]Cl_2$. α) *Trans-Verbindung.* — Hat [m = Methyl-, e = Aethylamin] die Formel Cl.e.m.Pt.e.m.Cl. — Gleich leicht aus trans-$[Pt(C_2H_5NH_2)_2Br_2]$ und Methylamin wie aus trans-$[Pt(CH_3NH_2)_2Br_2]$ und Aethylamin durch Fällung mit AgCl. — Rosenrote Nadeln. Aus h. verd. HCl Rosetten dunkelrosenroter violettstichiger glänzender Nadeln, u. Mk. flach, parallel der Längsachse gestreift und von äußerst schwachem Dichroismus. [Analysen fehlen.] S. M. Jörgensen (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 533).

β) *Cis-Verbindung.* — Hat die Formel Cl.m.m.Pt.e.e.Cl. — Aus cis-$[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$ und Methylamin. — Blaßrote äußerst dünne Nadeln; aus ganz verd. HCl so dünn, daß die Farbe u. Mk. kaum zu erkennen ist. [Analysen fehlen.] Jörgensen (*a. a. O.*, 532).

b[2]) *Dimethylamindipropylaminplato-Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $[Pt(CH_3NH_2)_2(C_3H_7NH_2)_2]PtCl_4$. α) *Trans-Verbindung.* — Hat [m = Methyl-, pr = Propylamin] die Formel Cl.pr.m.Pt.pr.m.Cl,$PtCl_2$. — Aus trans-$[Pt(CH_3NH_2)_2Br_2]$ und Propylamin, oder aus trans-$[Pt(C_3H_7NH_2)_2J_2]$ und Methylamin und durch nachheriges Behandeln mit AgCl, oder aus trans-$[Pt(C_3H_7NH_2)_2Cl_2]$ und Methylamin durch K_2PtCl_4 in der Kälte. — Blaßrote haarfeine Nadeln; aus verd. HCl karmoisinroter kristallinischer Nd., u. Mk. scharf ausgebildete wahrscheinlich quadratische Prismen, durch eine spitze Pyramide zugespitzt, häufig verzerrt, bisweilen zu spieß- und spindelförmigen gezahnten Aggregaten verwachsen. Dichroitisch (in dickeren Exemplaren parallel dunkelkarmoisinrot, senkrecht heller graulichrot; in dünneren parallel blaßrot, senkrecht blaßgrün). [Analysen fehlen.] Jörgensen (*a. a. O.*, 537).

β) *Cis-Verbindung.* — Hat die Formel Cl.m.m.Pt.pr.pr.Cl,$PtCl_2$. — Aus der Lsg. von cis-$[Pt(C_3H_7NH_2)_2Cl_2]$ und Methylamin durch K_2PtCl_4 in der Kälte. — Voluminöser rosenroter Nd., u. Mk. klumpige Aggregate äußerst kleiner Nadeln (bei 500 maliger Vergrößerung noch völlig amorph); aus h. ganz verd. HCl Warzen von der Farbe der Erythraea Centaurium, u. Mk. aber nicht deutlicher kristallinisch als früher. [Analysen fehlen.] Jörgensen (*a. a. O.*, 536).

b[3]) *Diaethylamindipropylaminplato-Salze.* $[Pt(C_2H_5NH_2)_2(C_3H_7NH_2)_2]^{\cdot\cdot}$ = R.
1. *Chlorid.* RCl_2. *Trans-Verbindung.* — Hat die Formel Cl.pr.e.Pt.pr.e.Cl. — Aus trans-$[Pt(C_2H_5NH_2)_2Br_2]$ und Propylamin durch nachherige Behandlung mit AgCl, oder aus trans-$[Pt(C_3H_7NH_2)_2Cl_2]$ und Aethylamin. — Farblose kurze vier- oder sechsseitige Prismen. Swl. in k. W. [Analysen fehlen.] Jörgensen (*a. a. O.*, 537).

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. α) *Trans-Verbindung.* — Hat die Formel Cl.pr.e.Pt.pr.e.Cl,$PtCl_2$. — Aus trans-RCl_2 durch K_2PtCl_4 in der Kälte. — Rosenrote Nadeln; aus h. salzsaurem W. (in dem sie wl. sind) etwas dunkler, lang, dünn, häufig gekrümmt und verästelt. Bei den dickeren Exemplaren deutlicher Dichroismus (parallel grünlich-gelb bis farblos, senkrecht hellviolett). [Analysen fehlen.] Jörgensen (*a. a. O.*, 538).

β) *Cis-Verbindung.* — Hat die Formel Cl.pr.pr.Pt.e.e.Cl,$PtCl_2$. — Gleich gut aus cis-$[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$ und Propylamin, wie aus cis-$[Pt(C_3H_7NH_2)_2Cl_2]$ und Aethylamin durch K_2PtCl_4 in der Kälte. — Blaßroter kristallinischer Nd., u. Mk. äußerst dünne, häufig besenförmig vereinte Nadeln; aus h. verd. HCl rosenrote ungemein voluminöse wollige Nadel-Büschel. [Analysen fehlen.] Jörgensen (*a. a. O.*, 537).

c) Alkylendiaminalkylendiaminplato-Salze. $[Pt(C_mH_{2m}(NH_2)_2)(C_nH_{2n}(NH_2)_2)]X_2$. c[1]) *Aethylendiaminpropylendiamin-plato-Chlorid.* $[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)(C_3H_6(NH_2)_2)]Cl_2$. — Man läßt auf wss. cis-$[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)Cl_2]$ bei Wasserbadwärme die ber. Menge Aethylendiamin wirken, engt ein, fällt mit konz. A. und krist. aus verd. A. um. — Die 19.08%ige Lsg. hat $D._4^{25}$ 1.1195 und die Drehungsvermögen $[\alpha]_D + 24.07^0$ und $[M]_D + 96.28^0$ bei 25^0. L. TSCHUGAEFF u. W. SOKOLOFF (*Ber.* **40**, (1907) 3463).

c[2]) *Propylendiamintrimethylendiaminplato-Chlorid.* $[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)((CH_2)_3(NH_2)_2)]Cl_2$. — Darst. ähnlich c[1]). — Die 13.09%ige Lsg. hat D_4^{25} 1.0747 und die Drehungsvermögen $[\alpha]_D + 23.60^0$ und $[M]_D + 97.70^0$. Molarleitfähigkeit bei der Verd. v = 1000: 241.3. TSCHUGAEFF u. SOKOLOFF.

d) Diaethylamindipyridinplato-Platochlorid. *Bzw.-Chloroplatoat.* $[Pt(C_2H_5NH_2)_2(C_5H_5N)_2]PtCl_4$. α) *Trans-Verbindung.* — Hat [e = Aethylamin, py = Pyridin] die Formel $Cl.e.py.Pt.e.py.Cl,PtCl_2$. — 1. Man löst trans-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ (etwas schwierig, aber vollständig) durch Kochen in wss. Aethylamin, übersättigt schwach mit HCl und fügt K_2PtCl_4 hinzu. — 2. Man löst trans-$[Pt(C_2H_5NH_2)_2Br_2]$ (leicht) in wss. Pyridin, versetzt das Filtrat mit verd. HCl bis zur deutlich sauren Rk. (riecht dann noch nach Pyridin), schüttelt mit AgCl, filtriert, versetzt mit so viel HCl, daß der Pyridingeruch verschwindet, und gibt K_2PtCl_4 hinzu. — Rotbraun-chamoisfarbiger Nd., u. Mk. ziemlich große kurze und dicke rektanguläre Tafeln, gewöhnlich parallel den zwei aneinanderstoßenden Seiten stark gestreift. [Analysen fehlen.] S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 530).

β) *Cis-Verbindung.* — Hat die Formel $Cl.py.py.Pt.e.e.Cl,PtCl_2$. — Man löst cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ in wss. Aethylamin oder cis-$[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$ in wss. Pyridin (leicht) durch Kochen, übersättigt mit HCl und gibt K_2PtCl_4 hinzu. — Bräunlichrote glänzende Rosetten, u. Mk. lange dünne gewöhnlich parallel der Längsachse stark gestreifte Tafeln. [Nähere Angaben fehlen.] JÖRGENSEN.

e) Didimethylamindipyridinplato-Salze. $[Pt((CH_3)_2NH)_2(C_5H_5N)_2]^{\cdot\cdot} = R$. 1. *Chlorid.* RCl_2. *Cis-Verbindung.* — Man löst 1 g cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ in 20 ccm 15%ig. Dimethylamin-Lsg. unter Erwärmen auf dem Wasserbad und häufigem Umschütteln (langsam) zu einer farblosen Fl., oder verfährt ebenso mit 1 g cis-$[Pt((CH_3)_2NH)_2Cl_2]$ und Pyridin-Lsg. — Die Lsgg. geben beim Verdunsten im Zug dicke Sirupe, ohne zu kristallisieren, und trocknen über H_2SO_4 zu durchsichtigen gummiartigen amorphen Massen ein. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 381). [Nähere Angaben fehlen.]

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. *Cis-Verbindung.* — Man säuert die verd. Lsg. von RCl_2 mit einigen Tropfen HCl an und versetzt mit K_2PtCl_4. — Braungelber reichlicher Nd.; aus verd. HCl größere Kristalle; u. Mk. rhombische, unter einem Winkel von 59° bis 60° abgeschnittene, nicht selten zu Zwillingen mit einspringenden Winkeln verwachsene Tafeln. Sehr schwach dichroitisch. [Nähere Angaben fehlen.] JÖRGENSEN.

f) Dipyridindithioharnstoffplato-Salze. $[Pt(C_5H_5N)_2(CS(NH_2)_2)_2]^{\cdot\cdot} = R$. 1. *Hydroxyd.* $R(OH)_2$. — Aus RCl_2 und NH_3, aus verd. Lsg. erst nach einiger Zeit. — Weißer kristallinischer Nd. N. KURNAKOFF (*J. russ. phys. Ges.* **25**, (1893) 585; *J. prakt. Chem.* [2] **50**, (1894) 503).

2. *Chlorid.* RCl$_2$. — 1. Man übergießt sorgfältig ausgewaschenes trans-[Pt(C$_5$H$_5$N)$_2$Cl$_2$] mit gesättigter Thioharnstoff-Lsg., läßt bei Zimmer-Temp. stehen, löst das weiße Kristallpulver in W. und fällt durch HCl. — 2. Man läßt gelbrotes [Pt(CS(NH$_2$)$_2$)$_2$Cl$_2$] längere Zeit mit Pyridin stehen. — Nach (1) farblose mkr. Prismen, aus der alkoh. Lsg. durch Ae. und nach (2) schneeweißes Kristallpulver. Zwl. in W. und in A. von Zimmer-Temp. Die wss. Lsg. spaltet beim Erwärmen teilweise Pyridin ab. Verhält sich gegen KOH genau so wie [Pt(NH$_3$)$_2$(CS(NH$_2$)$_2$)$_2$]Cl$_2$ [S. 508]. NH$_3$ gibt das Hydroxyd. Kurnakoff (*a. a. O.*, 495, 502).

	Berechnet		Kurnakoff. Gefunden		
		nach	(1)		(2)
Pt	33.86	33.61		33.56	33.77
Cl	12.33		12.27		

g) Dianilin- und Ditoluidindialkylphosphitplato-Salze. g[1]) *Dianilindimethylphosphitplato-Chlorid.* **[Pt(C$_6$H$_5$NH$_2$)$_2$(P(OCH$_3$)$_3$)$_2$]Cl$_2$.** — Man behandelt [Pt(P(OCH$_3$)$_3$)$_2$Cl$_2$] mit Anilin. — Kristallinisch. D. Cochin (*Compt. rend.* 86, (1878) 1404).

g[2]) *Dianilindiaethylphosphitplato-Chlorid.* **[Pt(C$_6$H$_5$NH$_2$)$_2$(P(OC$_2$H$_5$)$_3$)$_2$]Cl$_2$.** — Aehnlich g[1]). Cochin.

g[3]) *Ditoluidindimethylphosphitplato-Chlorid.* **[Pt(C$_7$H$_9$N)$_2$(P(OCH$_3$)$_3$)$_2$]Cl$_2$.** — Aehnlich g[1]). Cochin.

g[4]) *Ditoluidindiaethylphosphitplato-Chlorid.* **[Pt(C$_7$H$_9$N)$_2$(P(OC$_2$H$_5$)$_3$)$_2$]Cl$_2$.** — Aehnlich g[1]). Cochin.

I^{a,3}. Triamminplatosalze.

A. Verbindungen des Typus [PtA$_3$X]X.

[Obwohl diese Konstitutionsformel nicht für sämtliche folgenden Verbb. festgestellt ist, so ist sie doch wohl als die wahrscheinlichste zu betrachten. L.]

A[1]. *Verbindungen mit Ammoniak.*

a) Hydroxotriamminplato-Hydroxyd. **[Pt(NH$_3$)$_3$(OH)]OH.** — Nach Cleve *Platomonodiammoniumoxydhydrat.* — Die Base selbst ist nicht bekannt. Die Salze werden aus [Pt(NH$_3$)$_3$Cl]$_2$PtCl$_4$ gewöhnlich durch Behandeln mit Ag-Salzen und Filtrieren vom Ag$_2$PtCl$_4$ dargestellt. Nur wenige sind bekannt. Das Chlorid, [Pt(NH$_3$)$_3$Cl]Cl, vereinigt sich direkt mit Cl zu [Pt(NH$_3$)$_3$Cl$_3$]Cl. S. M. Jörgensen (*ds. Handb. 6. Aufl.*, III, 1090). — Die wasserfreien Salze entsprechen der Formel [Pt(NH$_3$)$_3$X]X und nicht der Formel X.NH$_3$.Pt.NH$_3$.NH$_3$.X, da sie mit PtCl$_2$ nicht die von letzterer geforderte Verb. $Pt\langle{(NH_3)_2 \atop NH_3}\rangle PtCl_4$ bilden, sondern sich als einwertige Salze verhalten. In Uebereinstimmung damit liefert [Pt(NH$_3$)$_3$Cl]Cl mit PtCl$_4$ die Verb. 2[Pt(NH$_3$)$_3$Cl]Cl,PtCl$_2$. A. Werner (*Z. anorg. Chem.* 3, (1893) 303).

b) Nitratotriamminplato-Nitrat. **[Pt(NH$_3$)$_3$(NO$_3$)]NO$_3$,H$_2$O.** — Nach Cleve *Platomonodiamminnitrat.* — Die aus [Pt(NH$_3$)$_3$Cl]$_2$PtCl$_4$ und AgNO$_3$ erhaltene, vom Ag$_2$PtCl$_4$ getrennte Fl. wird auf dem Wasserbade verdampft, die zurückbleibende M. mit A. gewaschen, die Lsg. in W. freiwillig verdunsten gelassen und das Prod. neben H$_2$SO$_4$ getrocknet. — Gelbweiße oder hellgelbe Krusten. Zers. sich gewaltsam beim Erhitzen. Br gibt un-

mittelbar $[Pt(NH_3)_3(NO_3)_2Br]Br,H_2O$. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) No. 9, 66). K_2PtCl_4 liefert mit der wss. Lsg. nach einigen Stunden einen dem $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ sehr ähnlichen grünen Nd., der beim Versetzen mit konz. HCl quantitativ $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ bildet und wohl die Formel $[Pt(NH_3)_3(H_2O)]PtCl_4$ hat. A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 158).

c) Triamminplatosulfat. **$Pt(NH_3)_3(SO_4)$.** — Nach CLEVE *Platomonodiamminsulfat.* — Man kocht $[Pt(NH_3)_3Cl]_2PtCl_4$ mit Ag_2SO_4, dampft das Filtrat ein und trocknet bei 100°. — Schneeweiße Krusten von mkr. Nadeln. Nicht sehr l. in k., weit leichter l. in sd. W. — Das nicht bei 100° getrocknete Salz scheint H_2O zu enthalten. CLEVE.

b)	Berechnet		CLEVE. Gefunden
Pt	198	50.62	50.67
5N	70	17.91	18.13

c)			CLEVE.
Pt	198	57.38	56.79
3N	42	12.18	11.90
9H	9	2.61	
S	32	9.28	9.65
4O	64	18.55	
$Pt(NH_3)_3SO_4$	345	100.00	

d) Chlorotriamminplato-Salze. **$[Pt(NH_3)_3Cl]^{\cdot}$=R.** 1. *Chlorid.* RCl. — Nach CLEVE *Platomonodiamminchlorid.* — Hat als *Platosemiamminsemidiamminchlorür* die Formel $NH_3 = Pt = (NH_3Cl)_2$. Die mögliche isomere Verb. der Formel $(NH_3)_2 \equiv Pt \begin{smallmatrix} -NH_3.Cl \\ .Cl \end{smallmatrix}$ konnte nicht dargestellt werden. P. KLASON (*J. prakt. Chem.* [2] **67**, (1903) 1). — 1. Man versetzt die konz. Lsg. von $[Pt(NH_3)_3(NO_3)]NO_3,H_2O$ mit HCl [konz. HCl, A. COSSA (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **3**, (1894) II, 360; *Gazz. chim. ital.* **25**, (1895) II, 505)], kühlt mit Eis, preßt zwischen Papier ab, krist. aus W. um und trocknet bei 100°. CLEVE (*a. a. O.*, 64). — 2. Man erhitzt $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ mit genau 1 Mol. HCl auf 108°, läßt trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ durch Erkalten auskristallisieren, fällt das noch unveränderte $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ aus der sd. Lsg. durch die ber. Menge K_2PtCl_4 als grünes $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ aus und behält so eine Lsg. der Verb. übrig. KLASON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] **28**, (1902) No. 6, 33; *a. a. O.*, 32). S. hierzu auch E. KOEFOED (*Danske Vidensk. Selsk. Skr.* [6] *naturv. og mathem. Afdel.* **4**, (1886/88) 395, *Anmerkung*). — 3. Man fällt cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ mit NH_3. Schlechte Ausbeute. KLASON. — 4. Am besten versetzt man R_2PtCl_4-Lsg. bei Siedehitze mit $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$-Lsg., filtriert vom unl. $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ ab, dampft ein und krist. zur Reinigung um. COSSA. — 5. Bei begrenzter Einw. von NH_3 auf grünes $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$, auf cis- oder trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ und auf $[Pt(NH_3)Cl_3]K$. COSSA. — Nach (1) farblose glänzende kleine Schuppen und Prismen. CLEVE. Nach (4) farblose seidenglänzende monokline Prismen. COSSA. Ll., CLEVE, sll., COSSA, in W. Molarleitfähigkeit μ bei den Verdd. v (1 auf 1 g-Mol.) nach A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 511; *Gazz. chim. ital.* **24**, (1894) II, 408).

v	250	500	1000	2000
μ	101.0	107.6	115.8	127.8

Ist in der Lsg. etwas hydrolysiert. KLASON. Unl. in Alkohol. COSSA. Cl vereinigt sich unmittelbar zu $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$. K_2PtCl_4 bildet R_2PtCl_4. CLEVE. HCl gibt sehr leicht cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, COSSA, beim Kochen quantitativ, was wichtig für die Auffassung der Konst. der Verb. ist. KLASON. NH_3 liefert $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, Na_2PtCl_6 die Verb. R_2PtCl_6 [s. dieses]. COSSA. Aethylsulfhydrat (gleiche Mol.) bildet amorphes $[Pt(NH_3)_2Cl(SC_2H_5)]$ („Platosemiamminmercaptidsemiamminchlorür") [s. dieses], Phenylsulfhydrat $[Pt(NH_3)_2(SC_6H_5)_2]$ („Platoamminphenylmercaptid") [s. dieses]. KLASON.

	Berechnet		Cleve. Gefunden
Pt	198	61.88	62.20
3N	42	13.13	13.16
2Cl	71	22.18	22.23

2. *Platinchloride.* α) *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* R$_2$PtCl$_4$. — Nach Cleve *Platomonodiamminchloroplatinit.* S. a. [Pt(NH$_3$)$_2$Cl$_2$] von unbekannter Konfiguration [S. 542]. — 1. Man gibt wenig (NH$_4$)$_2$CO$_3$ zu sehr verd. neutraler sd. PtCl$_2$-Lsg. Geringe Ausbeute. Peyrone (*Ann.* 55, (1845) 209). — 2. Bei Einw. von NH$_3$ auf die salzsaure Lsg. von PtCl$_2$ entstehen cis-[Pt(NH$_3$)$_2$Cl$_2$], R$_2$PtCl$_4$ und [Pt(NH$_3$)$_4$]PtCl$_4$ als unl. Prodd.; RCl und [Pt(NH$_3$)$_4$]Cl$_2$ bleiben in der Fl. gelöst. Die relative Menge dieser Verbb. hängt von der Temp und der Menge des NH$_3$, vielleicht auch von anderen Umständen ab. Aus k. saurer Lsg. scheidet sich zuerst R$_2$PtCl$_4$, mit einigen Nadeln von [Pt(NH$_3$)$_4$]PtCl$_4$ vermischt, dann reichlich cis-[Pt(NH$_3$)$_2$Cl$_2$] ab. Die jetzt fast farblose Lsg. enthält [Pt(NH$_3$)$_4$]Cl$_2$ und cis-[Pt(NH$_3$)$_2$Cl$_2$] gelöst. Aus letzterem fällt K$_2$PtCl$_4$ einen voluminösen Nd. von R$_2$PtCl$_4$ und [Pt(NH$_3$)$_4$] PtCl$_4$. Beim Erhitzen löst sich R$_2$PtCl$_4$ und scheidet sich aus der heiß filtrierten Lsg. beim Erkalten in sehr geringer Ausbeute ab. Cleve (*a. a. O.*, 64). — 3. Durch Einw. von NH$_3$ auf K$_2$PtCl$_4$ bei Ggw. von NH$_4$Cl. [Näheres bei cis-[Pt(NH$_3$)$_2$Cl$_2$].] Ausbeute etwa 4%. L. Ramberg (*Z. anorg. Chem.* 83, (1913) 34). — 4. Aus Platotriamminsalzen und PtCl$_2$. Cleve. — 5. Man erhitzt die Lsg. von 10 g krist. [Pt(NH$_3$)$_4$]Cl$_2$ in 150 ccm W. mit 75 ccm HCl (D.^{20} 1.198) 10 Stunden am Rückflußkühler in sd. W., läßt erkalten, filtriert vom cis-[Pt(NH$_3$)$_2$Cl$_2$] (3.20 g) ab, versetzt mit K$_2$PtCl$_4$, filtriert vom [Pt(NH$_3$)$_4$]PtCl$_4$ (6.75 g) ab und verdampft die Lsg. Ausbeute 2.70 g. Cossa (*a. a. O.*, 361). — Nach (1) rötliche glänzende sehr leichte kleine Schuppen. Peyrone. Nach (2) schön chamoisfarbige glänzende sehr dünne quadratische Blätter. Cleve. Nach (5) schön rosafarbige schwach metallglänzende Tafeln. Cossa. L. in k., leichter l. in sd. W.; beim Kochen nicht zers. NH$_3$ wandelt beim Kochen in [Pt(NH$_3$)$_4$]PtCl$_4$ um, Peyrone, führt zuerst teilweise in [Pt(NH$_3$)$_4$] PtCl$_4$ über, löst dann aber vollständig und wandelt quantitativ in [Pt(NH$_3$)$_4$] Cl$_2$ um. Cossa. HNO$_3$ liefert anscheinend dieselben Prodd. wie mit grünem [Pt(NH$_3$)$_4$]PtCl$_4$, Peyrone; farbloses kristallinisches [Pt(NH$_3$)$_3$(NO$_3$)$_2$Cl]Cl [s. dieses]. Cossa. AgNO$_3$ fällt einen braunen käsigen Nd. von Ag$_2$PtCl$_4$, aus dem HCl das PtCl$_2$ mit Hinterlassung des AgCl auszieht, und eine Lsg. von [Pt(NH$_3$)$_3$(NO$_3$)]NO$_3$. Ag$_2$SO$_4$ liefert ebenso Pt(NH$_3$)$_3$SO$_4$. KMnO$_4$ und HCl erzeugen beim Kochen zuerst gelbe Oktaeder, ohne Zweifel von R$_2$PtCl$_6$; beim Verdampfen des Filtrats hexagonale und rhombische Blätter, wohl von RCl. Cleve.

			Peyrone.	Cleve.
6NH$_3$	102	11.22		
3Pt	594	65.36	65.25	64.94
6Cl	213	23.42	23.46	23.74
[Pt(NH$_3$)$_3$Cl]$_2$PtCl$_4$	909	100.00		

β) *Platinichlorid. Bzw. Chloroplateat.* R$_2$PtCl$_6$ (?) — Aus RCl und Na$_2$PtCl$_6$. — Roter kristallinischer Nd. Bei gewöhnlicher Temp. sehr schnell zers. unter Reduktion zu R$_2$PtCl$_4$ und B. anderer nicht näher untersuchter Produkte. Cossa (*a. a. O.*, 362).

3. *Trichloromonamminplatoat.* R[Pt(NH$_3$)Cl$_3$] — S. die Angaben unter [Pt(NH$_3$)$_2$Cl$_2$] von unbekannter Konfiguration [S. 542].

e) Triamminplatooxalat. **Pt(NH$_3$)$_3$(C$_2$O$_4$),1½H$_2$O.** — 1. Man versetzt die w. Lsg. von H$_2$Pt(C$_2$O$_4$)$_2$.2H$_2$O allmählich mit NH$_3$ oder gibt zur k. Lsg. auf einmal überschüssiges NH$_3$ und läßt stehen. — 2. Man läßt überschüssiges NH$_3$ auf die w. Lsg. von Alkaliplatooxalat einwirken. — Nach (1) gelbweiße zu kleinen Kugeln zusammengeballte Kristalle. — Gef. nach

(1) 54.13 % Pt, 12.14 N (ber. 53.90, 11.64). H. G. Söderbaum (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) No. 10, 39).

A². *Verbindungen ohne Ammoniak.*

a) Mit Kohlenoxyd. *Chlorotrikarboxoplato-Platochlorid.* **$[Pt(CO)_3Cl]Cl,PtCl_2$** [?] — S. $2PtCl_2,3CO$ bei den Platiaken unbekannter Natur.

b) Mit Alkylsulfinen. **$[Pt((C_nH_{2n+1})_2S)_3X]X$.** b¹) *Mit Methylsulfin. Chlorotrimethylsulfinplato-Platochlorid.* $[Pt((CH_3)_2S)_3Cl]Cl,PtCl_2$. — Diese Formel hat die Verbindung. J. Petrén (*Om Platinaethylseleninföreningar, Dissert., Lund* **1898**, 47). Sie hat die Formel [Näheres im Original] $Pt_{(CH_3)_2S.Cl.Cl.(CH_3)_2S}^{(CH_3)_2S.Cl.Cl}Pt$. C. Enebuske (*Lunds Årsskr.* [II] 22, (1886/87) No. 2, 34) und bei Chr. Blomstrand (*J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 363)). — Man behandelt am besten 3 Mol. von trans- oder cis-$[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2]$ mit einer Lsg. von 1 Mol. K_2PtCl_4 bei Siedehitze. Enebuske. — Gelbes in W. und Chloroform unl. Pulver. Enebuske. Scheidet beim Behandeln mit $AgNO_3$ oder Ag_2SO_4 Silberchlorid ab, bei Zusatz von KCl zum Filtrat trans-$[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2]$, beim Verdunsten des Filtrats davon ein Gemenge von überschüssigem KCl, K_2PtCl_4, trans-$[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2]$ und der unveränderten Verb. Enebuske. Diese Rkk. würden erfolgen nach: 1. $Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2,Pt((CH_3)_2S)Cl_2 + 2Ag_2SO_4 = 4AgCl + Pt((CH_3)_2S)_2SO_4 + Pt((CH_3)_2S)SO_4$. 2. $Pt((CH_3)_2S)_2SO_4 + Pt((CH_3)_2S)SO_4 + 4KCl = 2K_2SO_4 + Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2 + Pt((CH_3)_2S)Cl_2$. 3. $2Pt((CH_3)_2S)Cl_2 + 2KCl = Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2 + K_2PtCl_4$. 4. $K_2PtCl_4 + 3Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2 = 2\,Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2,Pt((CH_3)_2S)Cl_2$). Besser wird das Verhalten aber erklärt, wenn man die entsprechenden Rkk. wie bei d, 2) annimmt. Petrén.

	Berechnet	Enebuske. Gefunden		
S	13.37	13.07		12.97
Pt	54.32	54.19	54.29	53.50
Cl	19.78	18.95	19.45	

b²) *Mit Aethylsulfin.* 1. *Nitratotriaethylsulfinplato-Nitrat.* $[Pt((C_2H_5)_2S)_3(NO_3)]NO_3$ (?). *Bzw. Platomonosemidiaethylsulfidnitrat.* $[NO_3.(C_2H_5)_2S.Pt.((C_2H_5)_2S)_2.NO_3]$(?). — Sowohl trans- wie cis-$[Pt((C_2H_5)_2S)_2(NO_3)_2]$ nehmen Aethylsulfin auf (die aus dem Jodid erhaltenen Verbb. sichtlich leichter als die aus dem Chlorid gewonnenen) unter B. eines wahrscheinlich die Verb. darstellenden Prod., das aus A. in feinen Nadeln krist., in W. ll. ist und durch KJ unter Abspaltung von Aethylsulfin $[Pt((C_2H_5)_2S)_2J_2]$ bildet. H. Löndahl (*Lunds Årsskr.* [II] 27, (1890/91) No. 3, 22).

2. *Triaethylsulfinplato-Sulfat.* $Pt((C_2H_5)_2S)_3(SO_4),4H_2O$ (?). *Bzw. Platomonosemidiaethylsulfidsulfat.* $Pt_{(C_2H_5)_2S.}^{((C_2H_5)_2S)_2.}SO_4,4H_2O$(?). — Man gibt Aethylsulfin in beliebiger Menge zur Lsg. von trans-$[Pt((C_2H_5)_2S)_2(SO_4)]$. — Große lang gestreckte sechsseitige Tafeln. Ziemlich luftbeständig. Verwittert im Exsikkator unter Abgabe von H_2O und Aethylsulfin. Unl. in Ae. und Chloroform; ll. in A. Aus letzterer Lsg. erhält man einen bisweilen in einen Kristallbrei übergehenden Sirup. — Gef. 30.80% Pt, 20.22 S (ber. 31.13, 18.81). Löndahl (*a. a. O.*, 23).

3. *Chlorotriaethylsulfinplato-Chlorid.* $[Pt((C_2H_5)_2S)_3Cl]Cl$. *Bzw. Platomonosemidiaethylsulfidchlorid.* $Cl.(C_2H_5)_2S.Pt.((C_2H_5)_2S)_2.Cl$. — Cis-$[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_2]$ unter W. löst sich beim Behandeln mit der ber. Menge Aethylsulfin zum größten Teil (87%). — Die Lsg. riecht weniger stark nach Aethylsulfin als eine von $[Pt((C_2H_5)_2S)_4]Cl_2$, bildet aber ebenso wie diese allmählich trans-$[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_2]$. Löndahl (*a. a. O.*, 23).

b³) *Mit Iso-Butylsulfin. Tri-iso-butylsulfinplato-Sulfat.* $Pt((C_4H_9)_2S)_3(SO_4)$(?). *Bzw. Platomonosemidi-i-butylsulfidsulfat.* $[Pt_{(C_4H_9)_2S.}^{((C_4H_9)_2S)_2.}SO_4]$(?). — Aus $[Pt((C_4H_9)_2S)_2$

$(SO_4)]$ und überschüssigem Iso-Butylsulfin. — Feine Nadeln; aus A. Sirup. Unl. in Ae; l. in A. KCl gibt einen butterartigen, allmählich Butylsulfin abgebenden Nd., KJ einen festen unter Abscheidung öliger Tropfen. [Analysen fehlen.] LÖNDAHL (*a. a. O.*, 23).

c) Mit Aethylensulfin. *Chlorotriaethylensulfinplato-Chlorid.* $[Pt_2(S(C_2H_4)_2S)_3Cl_2]Cl_2$. — Bildet sich wohl aus $[Pt(S(C_2H_4)_2S)_2]Cl_2$ als Zwischen-Prod. vor dem völligen Uebergang in $[Pt(S(C_2H_4)_2S)Cl_2]$. $[Pt(S(C_2H_4)_2S)_2]Cl_2$, das einige Zeit aufbewahrt worden war, enthielt 41.40% Pt, 21.52 S, 15.34 Cl, woraus Pt : S : Cl = 1 : 3.17 : 2.04. Allerdings war das Prod. nicht einheitlich: Ein Teil löste sich in W. und gab aus dieser Lsg. mit KBr die Verb. $[Pt(S(C_2H_4)_2S)_2]Br_2$, ein anderer blieb ungelöst. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 34).

d) Mit Aethylselenin. $[Pt(C_2H_5)_2Se)_3X]X$. 1. *Triaethylseleninplato-Sulfat.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_3(SO_4),4H_2O$. *Bzw. Platomonodiaethylselenidsulfat.* $Pt^{((C_2H_5)_2Se)_2}_{(C_2H_5)_2Se}.SO_4,4H_2O$. — Aus der beim Verdunsten der wss. Lsg. von $[Pt((C_2H_5)_2Se)_4]SO_4$ erhaltenen M. beim Stehen. — Aus wss. Lsg. schwierig schwach gelbe bei 70° schm. Kristalle; aus Chloroform farblose kleine glänzende bei 66° schm. Tafeln, die schnell zu einem schmutzig grauen Pulver verwittern und wahrscheinlich Kristallchloroform enthalten. Ll. in W. und A.; zwl. in Chloroform. K_2PtCl_4 gibt in der wss. Lsg. einen Nd. von $[Pt((C_2H_5)_2Se)_3Cl]Cl,PtCl_2$. PETRÉN (*Dissert.*, 44).

			PETRÉN.
Pt	195	27.78	26.78
12C	144	20.51	
30H	30	4.27	
3Se	237	33.76	33.80
S	32	4.56	4.63
4O	64	9.12	
$Pt((C_2H_5)_2Se)_3SO_4$	702	100.00	

			PETRÉN.
Pt	195	25.20	24.95
12C	144	18.61	
30H	30	3.87	
3Se	237	30.62	29.25
S	32	4.13	4.31
4O	64	8.27	
$4H_2O$	72	9.30	
$Pt((C_2H_5)_2Se)_3SO_4,4H_2O$	774	100.00	

2. *Chlorotriaethylseleninplato-Platochlorid. Bzw. -Chloroplatoat.* $[Pt((C_2H_5)_2Se)_3Cl]Cl,PtCl_2$. *Bzw. Platomonodiaethylselenidchloroplatinit.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_3Cl_2,PtCl_2$. — Wird beim Erhitzen eines Gemischs von K_2PtCl_4 und 1 Mol. Aethylselenin im verschlossenen Rohr neben cis-$[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_2]$ erhalten. Auch durch Fällung von $Pt((C_2H_5)_2Se)_3SO_4,4H_2O$ mit K_2PtCl_4. — Zur Darst. gibt man zu einer wss. 50° w. Lsg. von K_2PtCl_4 (1 Mol.) cis-$[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_2]$ (3 Mol.) (oder auch Aethylselenin (1½ Mol.)), erhitzt in verkorkter Röhre unter häufigem Schütteln im Schießofen von 50° an allmählich (in 7 bis 8 Stunden) auf 85° (bei zu starkem Erhitzen wird das cis-Chlorid leicht zers., bei zu schwachem bleibt es unverändert; die Ausbeute beträgt auch im günstigsten Fall höchstens 60 bis 70%) und zieht aus dem Reaktionsprod., einer gelben bis gelbroten, selbst bei 85° festen M., das beigemengte cis-Chlorid mit Ae. aus. In der Lsg. bleibt stets etwas unverändertes K_2PtCl_4 und $[Pt((C_2H_5)_2Se)_4]Cl_2$, das beim Eindunsten in trans-$[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_2]$ übergeht. — Aus Chloroform gelbe bis gelbrote Kristallaggregate. Schmp. 102°. Fast unl. in A. und Ae.; zll. in Chloroform. Das Mol.-Gew. ergibt sich aus der Gefrierpunktserniedrigung von 0.13° einer Lsg. von 0.1620 g in 16.7888 g Bromoform zu 1002 (ber. 943). Ag_2SO_4 liefert entsprechende Prodd. wie b[1]). Die Rk. erfolgt nach: 1. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_3Cl]Cl,PtCl_2 + 2Ag_2SO_4 = Pt((C_2H_5)_2Se)_2SO_4 + 2AgCl + (C_2H_5)_2Se + PtCl_2 + Ag_2SO_4$. 2. $2PtCl_2 + 2(C_2H_5)_2Se + 2Ag_2SO_4 = 2Pt((C_2H_5)_2Se)SO_4 + 4AgCl$. PETRÉN (*Dissert.* 45).

			PETRÉN.			
12C	144	15.27				
30H	30	3.18				
3Se	237	25.13			23.75	
2Pt	390	41.36	40.82	40.94	41.08	41.21
4Cl	142	15.06			14.67	14.78
$[Pt((C_2H_5)_2Se)_3Cl]Cl,PtCl_2$	943	100.00				

B. Verbindungen des Typus $[PtA_2BX]X$.

a) Chlorodiamminanilinplato-Salze. $[Pt(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)Cl]^{\cdot} = R$.
1. *Chlorid.* RCl. — Man kocht cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ mit W. und Anilin, behandelt den nach dem Verdampfen der Lsg. auf dem Wasserbade dunkelvioletten Sirup mit A., der die M. völlig bis auf ein weißes Pulver löst, löst den Rückstand nach dem Waschen mit A. in h. W. und läßt kristallisieren. — Farblose voluminöse Kristalle. Sll. in W. KJ gibt in der Lsg. starken Geruch nach NH_3 und einen weißen pulvrigen Nd. von $[Pt(NH_3)(C_6H_5NH_2)J_2]$ [s. dieses]. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) No. 9, 77; s. a. den vorläufigen Bericht in *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1870**, No. 8, 886).

				CLEVE.	
Pt	197.88	49.99	49.95		
C	72.00	18.19			18.17
N	42.00	10.62		9.79	
H	13.00	3.28			3.55
Cl	70.92	17.92	17.84		
$[Pt(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)Cl]Cl$	395.80	100.00			

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* R_2PtCl_4. — Man mischt in Lsgg. RCl mit K_2PtCl_4 und trocknet bei 100°. — Bronzefarbige glänzende dünne Kristalle. CLEVE.

	Berechnet		CLEVE. Gefunden	
12C	144.00	13.58		14.51
26H	26.00	2.45		2.83
3Pt	593.64	55.98	55.10	
6Cl	212.76	20.06	20.00	

b) Chlorodiamminphosphaminplato-Chlorid. $[Pt(NH_3)_2(P(NH_2)_3)Cl]Cl$. *Ammoniumchlorid-Chlorodiamminphosphaminplatochlorid.* $3NH_4Cl,[Pt(NH_3)_2(P(NH_2)_3)Cl]Cl$. *Bzw.* $3NH_4Cl,P(NH_2)_3PtN_2H_4.2HCl$.
α) *Wasserfrei.* — Man sättigt die Lsg. von 10 g $[Pt(PCl_3)Cl_2]_2$ in wasserfreiem Benzol mit völlig trockenem NH_3, preßt den weißen Nd. im Tuch ab und trocknet in der Leere über H_2SO_4 bis zum Verschwinden der letzten Spuren von Benzol. — Ll. in W., sodaß eine Trennung von NH_4Cl nicht möglich ist. Unl. in A., Ae. und Benzol. Die wss. Lsg. wird beim Konzentrieren auf dem Wasserbad zers.; liefert beim Konzentrieren in der Leere β). G. QUESNEVILLE (*Monit. scient.* [3] **6**, (1876) 661).

		QUESNEVILLE.	
Pt	36.4	37.2	36.8
P	5.7	5.4	
N	20.6	20.6	19.9
H	4.4	5.0	
Cl	32.7	32.2	32.5
$3NH_4Cl,[Pt(NH_3)_2(P(NH_2)_3)Cl]Cl$	99.8	100.4	

β) *Mit 7 Mol.* H_2O. — Man konz. die Lsg. von α) in der Leere. — Kristallinische Täfelchen, u. Mk. gleichförmige Kristalle (keine Kristalle von NH_4Cl). QUESNEVILLE (*a. a. O.*, 662).

	Berechnet	QUESNEVILLE. Gefunden	
Pt	29.5	29.6	
N	16.7	16.7	16.6
H	5.2	5.8	5.2
Cl	26.5	27.2	

c) Chlorodiamminkarboxoplato-Chlorid. **$[Pt(NH_3)_2(CO)Cl]Cl$.** — Hat als *Platosokarbonyldiamindichlorhydrat* die Formel $N_2H_4(PtCO).Cl_2H_2$. — Man sättigt eine Lsg. von $[Pt(CO)Cl_2]_2$ in CCl_4 mit getrocknetem NH_3. Beim Erhitzen von trockenem $[Pt(CO)Cl_2]_2$ mit NH_3 bis zum Schmp. ist die Rk. zu lebhaft, da Pt in Freiheit gesetzt und NH_4Cl entwickelt wird. Beim Leiten von NH_3 über $[Pt(CO)Cl_2]_2$ wird das letztere nur oberflächlich heller gefärbt. — Hellgelb, voluminös. Schm. beim Erhitzen unter Zers., Hinterlassung eines Rückstands von Pt und Abgabe von NH_4Cl, N, H zu einer stark und scharf riechenden flüchtigen Fl. (vielleicht Formylchlorid). W. zers. unter Abscheidung von schwarzem Pt und B. von NH_4Cl und CO_2. P. SCHÜTZENBERGER mit TOMMASI (*Compt. rend.* **70**, (1870) 1288). [Analysen fehlen.]

d) Chlorodiamminaethylsulfinplato-Salze. **$[Pt(NH_3)_2((C_2H_5)_2S)Cl]^{\cdot} = R$.** 1. *Chlorid.* RCl. α) *Erstes Isomeres.* — Nach KLASON *Platosemiamminsemiaethylsulfinamminchlorür*, $(C_2H_5)_2S = Pt = (NH_3.Cl)_2$. — 1. Man löst $[Pt(NH_3)_3((C_2H_5)_2S)]Cl_2,H_2O$ [S. 494] in möglichst wenig W., versetzt die Lsg. mit A., gibt genau 1 Mol. HCl zu, läßt 1 bis 2 Tage im Eisschrank stehen, bis die Lsg. neutral reagiert, konz. bei gewöhnlicher Temp. und fällt mit A. und Aether. P. KLASON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 6, 34 [I]; *J. prakt. Chem.* [2] **67**, (1903) 33 [II]). — 2. Aus der Lsg. von β) wird bei 40° bis 50° teilweise die Verb. gebildet und kann dann durch A. oder Ae. als Kristallmasse ausgefällt werden. P. KLASON (*Ark. Kem. Min.* **1**, (1904) 185; *Ber.* **37**, (1904) 1358 [III]). — 3. Man schüttelt 10 g trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ mit 100 ccm W., etwas A. und 1 Mol. Aethylsulfin längere Zeit, konz. bei gewöhnlicher Temp. und fällt durch Zusatz von A. oder Aether. KLASON (III, 1359). — Nach (1) farblose schöne Prismen, KLASON (I; II), nach (2) und (3) Kristallmasse. KLASON (III). Verliert [leicht, KLASON (III)] bei 100° langsam fast sämtliches Aethylsulfin unter gleichzeitiger B. von trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, das sich auch beim Erwärmen der Lsg. bildet. KLASON (I; II). KJ gibt quantitativ trans-$[Pt(NH_3)_2J_2]$. KLASON (I; II; III). — Gef. 50.00% Pt, 18.41 Cl (ber. 49.81, 18.74). KLASON (I; II).

β) *Zweites Isomeres.* — Nach KLASON *Platosemiaethylsulfinsemidiamminchlorür*, $NH_3 : Pt{}^{NH_3Cl}_{(C_2H_5)_2SCl}$. — In Lösung. — 1. Man versetzt 10 g cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ mit 100 ccm W., etwas A. und 1 Mol. Aethylsulfin, schüttelt mehrere Tage (völlige Lsg. erfolgt nicht), filtriert und konz. bei gewöhnlicher Temp. — 2. Man versetzt 5.334 g $[Pt((C_2H_5)_2S)Cl_2]_2$ mit 10 ccm W. und 1 Mol. NH_3 und schüttelt einige Stunden. Gew. des rückständigen $[Pt((C_2H_5)_2S)Cl_2]_2$ 2.55 g. Da nach der Konz. eine Fällung durch A. oder Ae. nicht gelingt, handelt es sich um das vorliegende Isomere. — Die Lsg. geht bei 40° bis 50° allmählich teilweise in α) über. KJ gibt trans-$[Pt(NH_3)((C_2H_5)_2S)J_2]$ (gef. 34.49% Pt, ber. 35.06). [Analysen fehlen.] KLASON (III, 1358, 1359).

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* R_2PtCl_4. — Nach KLASON *Platosemiamminsemiaethylsulfinamminchlorür-Platinchlorür* $2[(C_2H_5)_2S = Pt = (NH_3.Cl)_2].PtCl_2$. — Man löst 1, α) in möglichst wenig W., gibt A. und darauf die ber. Menge K_2PtCl_4 zu, wäscht mit verd. A. und trocknet bei gewöhnlicher Temp. — Grüne kurze Prismen. Verliert bei 108° etwa die Hälfte des Aethylsulfins, indem es hauptsächlich in $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ und $[Pt((C_2H_5)_2S)Cl_2]_2$ übergeht. W. zers. auch bei gewöhnlicher Temp. allmählich. — Gef. 56.02% Pt, 5.81 N, 8.65 C, 2.73 H (ber. 55.92, 5.35, 9.18, 3.06). KLASON (I, 35; II, 34).

3. *Aethylmercaptid.* RSC_2H_5. — Nach KLASON *Platosemiamminmercaptidsemiaethylsulfinamminchlorür.* $(C_2H_5)_2S = Pt{}^{-NH_3.SC_2H_5}_{-NH_3.Cl}$. — Aus gleichen Mol. 1, α)

nd Aethylsulfhydrat sehr langsam. — Weißer, dem $Al(OH)_3$ ähnlicher d. Verliert trocken sehr leicht Aethylsulfin und geht in $[Pt(NH_3)_2Cl(SC_2H_5)]$ ber. HCl entwickelt beim Kochen Mercaptan. KLASON (I, 36; II, 34).

e) Jodoamminaethylensulfinplato-Jodid. **$[Pt(NH_3)(S(C_2H_4)_2S)J]J$.**) *Allein.* — Man versetzt $[Pt(NH_3)_2(S(C_2H_4)_2S)]SO_4$ mit KJ. — Kryptoristallinischer Nd. Aeußerst beständig. Kann ohne Zers. mehrere Stunden uf 160° erhitzt werden. H. LÖNDAHL (*Lunds Årsskr.* 27, (1890/91) II, o. 3, 38).

	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden			
Pt	33.28	34.38	33.14		
N	2.39			3.29	3.39
S	10.9	10.85			
J	43.34		44.12		

β) *Mit Platochlorid.* $[Pt(NH_3)(S(C_2H_4)_2S)J]J,PtCl_2$. — Aus Verb. 1. urch K_2PtCl_4. — Graubraunes unl. Pulver. — Gef. 44.38% Pt, 8.01 S, 36.14 Cl -J (ber. 45.78, 7.51, 38.15). LÖNDAHL (*a. a. O.*, 39).

f) Chlorodiamminaethylphosphitplato-Salze. **$Pt(NH_3)_2(P(OC_2H_5)_3)Cl]^{\cdot}$ = R.** 1. *Chlorid.* RCl. α) *Allein.* — A. ROSENEIM u. W. LEVY (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 41) geben der Verb. die Formel $[Pt(NH_3)_2$ $(OC_2H_5)_3)]_2Cl_4$, weil beide Cl-Atome ionisiert seien (gef. 15.08 u. 14.42% Cl, ber. für Cl 15.23). Jedoch ließ sich eine Mol.-Gew.-Best. „bei den komplizierten Dissoziationserhältnissen“ nicht anstellen, vielmehr zeigte es sich, „daß die elektrolytische Dissoziation ollständig anormal verläuft und offenbar sehr schnell hydrolytische Zers. eintritt“ [s. unten e Werte für die Leitfähigkeit], sodaß auch die obigen Werte, trotz Lösen in Eiswasser d sofortiger Titration, bereits durch hydrolytische Zers. gefälscht sein konnten. Die Ionition nur der Hälfte des Cl [s. unten] und damit auch die Richtigkeit der obigen Formel urde erwiesen von CH. H. HERTY u. R. O. E. DAVIS (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1087). ls *Trioxaethylphosphoplatindiamminchlorhydrat* mit der Formel $P(C_2H_5O)_3PtH_4N_2.2HCl$ rgestellt [weitere Angaben fehlen bei ihm] von P. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **70**, 870) 1414).

1. Man löst $[Pt(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]_2$ in NH_3, läßt die unter Temp.-Erhöhung haltene farblose Fl. in der Leere oder bei mäßiger Wärme verdunsten, ocknet durch Abpressen zwischen Papier und reinigt durch eine weite Kristallisation. P. SCHÜTZENBERGER u. C. FONTAINE (*Bull. soc. him.* [2] **18**, (1872) 106; s. a. schon [2] 17, (1872) 386). — 2. Man leitet H_3 in eine Lsg. von $[Pt(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]_2$ in Bzl., SCHÜTZENBERGER u. ONTAINE, ROSENHEIM u. LEVY, drückt die Kristallmasse, zu der die Fl. ach kurzer Zeit gesteht, aus und befreit sie vom Bzl. im h. trocknen uftstrom oder in der Leere, SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE, filtriert und rist. aus A. um. ROSENHEIM u. LEVY. Wird nach ROSENHEIM u. LEVY [Einzeleiten im Original] in sehr reinem Zustand erhalten. HERTY u. DAVIS. — 3. Man löst 1 g $[Pt(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]_2$ in 75 ccm Bzl., trennt die Lsg. in drei gleiche Teile), β), γ)] und leitet 45 Minuten lang aus CaO und NH_4Cl durch allmähliches Eritzen im Oelbad bis auf 245° gewonnenes NH_3 hindurch. α) Die anfänglich 22° beagende Temp. der Lsg. stieg, als das Oelbad die Temp. von 220° erreicht hatte, allmähch. Als sie nach 20 Minuten auf 40° gekommen war, fiel ein so reichlicher weißer Nd. aus, aß die M. fast gestand. Bei weiterem 25 Minuten langen Einleiten des NH_3 fiel die Temp. er Lsg. allmählich. Man läßt fest verschlossen 2 Wochen stehen, filtriert, reßt zwischen Papier und krist. aus abs. A. um. β) Man verfährt wie ei α), nur daß man die Kristalle gleich nach der Beendigung des Vers. 2 Minuten, nachdem die Temp. des Oelbads 220° erreicht hatte) von der Fl. trennt. ie Maximal-Temp. betrug 44°. Man krist. aus A. um. γ) Man verfährt wie ei β), nur daß man die Temp. der Lsg. konstant auf 6° hält. Die Kristalle

wurden 24 Minuten, nachdem die Temp. des Oelbades 220° erreicht hatte, von der Fl. getrennt. HERTY u. DAVIS (*a. a. O.*, 1088).

Nach (2) farblose prismatische Nadeln, SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE, weiß. ROSENHEIM u. LEVY. Sll., SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE, ll., ROSENHEIM u. LEVY, in W. und A. Elektrische Leitfähigkeit μ von monomolekularen Lsgg. der Verdd. v bei 25° nach ROSENHEIM u. LEVY (*a. a. O.*, 40):

v	32	64	128	256	512
μ	155.9	160.8	160.4	160.0	162.3;

nach HERTY u. DAVIS:

v	32	64	128	256	512	1024	2048
μ	95.79	100.13	106.09	113.49	119.70	127.97	138.98

Zeigt gleich nach dem Lösen in W. (im Gegensatz zur Angabe von ROSENHEIM u. LEVY) keine saure Reaktion. HERTY u. DAVIS.

		SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE.					ROSENHEIM u. LEVY.	HERTY u. DAVIS.			
	Berechnet				Gefunden						
		nach		(2)			(2)		(2)		
Pt	41.82	41.8		42.11			41.68	42.30	41.40		
N	5.98*)			5.9	5.61	5.70					
NH_3	7.30						7.19	7.04	7.18		
P	6.66						6.26				
C	15.46	14.87					15.09				
H	4.54	4.20					4.79				
Cl (gesamt)	15.22		13.93		14.56		15.06			15.19	15.00
Cl (ionis.)	7.61							8.02	7.96		

		HERTY u. DAVIS.					
	Berechnet	Gefunden					
		nach (3, α)		(3, β)		(3, γ)	
Cl (gesamt)	15.22	15.16		15.17		15.01	
Cl (ionisierbar)	7.61	7.66	7.64	7.74	7.66	7.47	7.49

*) ber. von SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE; die andern ber. Zahlen von ROSENHEIM u. LEVY.

β) *Mit Triamminaethylphosphitplatochlorid.* $RCl,[Pt(NH_3)_3(P(OC_2H_5)_3)]Cl_2$. — S. bei den Tetramminplatosalzen [S. 495].

2. *Platinichlorid. Bzw. Chloroplateat.* $RPtCl_5$. α) *Allein.* — Hat die Formel $[Pt(NH_3)_2(P(OC_2H_5)_3)]PtCl_6$. [S. aber bei Verb. 1.] ROSENHEIM u. LEVY (*a. a. O.*, 39). — Man fällt die Lsg. von RCl_2 mit $PtCl_4$, SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE (*a. a. O.*, 107), mit H_2PtCl_6. Fast quantitative Ausbeute. ROSENHEIM u. LEVY. — Hellgelber kristallinischer Nd.; aus h. W. gelbe in der Kälte wl. Prismen. SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE. Gelbe dem $(NH_4)_2PtCl_6$ ähnliche Nadeln. ROSENHEIM u. LEVY.

		SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE.		ROSENHEIM u. LEVY.
	Berechnet	Gefunden		
P	3.87			3.86
Pt	48.70	48.82	48.2	48.12
Cl	26.50			26.33

β) *Mit Triamminaethylphosphitplato-Chloroplateat.* $RPtCl_5,[Pt(NH_3)_3(P(OC_2H_5)_3)]PtCl_6$. — S. bei den Tetramminplatosalzen [S. 495].

g) Monochlorodianilin- und -ditoluidintriaethylphosphitplato-Chlorid. g¹) $[Pt(C_6H_5NH_2)_2(P(OC_2H_5)_3)Cl]Cl$. *Bzw.* $Pt(C_6H_6N)_2.P(OC_2H_5)_3,2HCl$. — Man erwärmt das Gemisch von Anilin mit der alkoh. Lsg. von $2PtCl_2,PCl_3$ auf dem Wasserbade, läßt erkalten, filtriert von den ausfallenden kleinen gelb-

lichen oder grünlichen Kristallen ab und fällt mit W. — Reichlicher kristallinischer Niederschlag. D. COCHIN (*Compt. rend.* **86**, (1878) 1403). [Analysen fehlen.]

g²) $[Pt(C_7H_9N)_2(P(OC_2H_5)_3)Cl]Cl$. *Bzw.* $Pt(C_7H_8N)_2.P(OC_2H_5)_3,2HCl$. — Wie g¹) aus Toluidin. COCHIN.

I^a,4^. Diamminplato-Verbindungen.

A. Verbindungen des Typus $[PtA_2X_2]$.

A¹. *Ammoniakverbindungen.*

Di-x-diamminplatin.

$Pt(NH_3)_2 = M$.

Uebersicht: a) Allgemeines, S. 523. — b) Trans-Verbb., S. 524. — c) Cis-Verbb., S. 534. — d) Verbb. unbekannter Konfiguration, S. 542.

a) Allgemeines. — Die Dichloro-Verb. dieser Reihe hat die Formel $N_2\{H_6Pt\}Cl_2$, C. WELTZIEN (*Ann.* **97**, (1856) 27); $Pt''(H_2N)_2.2HCl$. ODLING (*Ber.* **3**, (1870) 686). — Die Isomerie der beiden existierenden Verbb. der Formel $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — nach BERZELIUS und CLAUS $(NH_3)_2PtCl_2$, nach GRAHAM und HOFMANN $Pt(NH_3.Cl)_2$ — erklärten BLOMSTRAND und CLEVE durch die Annahme, daß in der trans-Verb. beide Cl-Atome mit dem N des NH_3, in der cis-Verb. das eine mit dem NH_3 und das andere mit dem Pt verbunden seien, also entsprechend den Formeln $Pt(NH_3.Cl)_2$ und $Cl.Pt.NH_3.NH_3.Cl$. Diese Auffassung findet CLEVE (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1870**, 883; *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) No. 9, 71) durch die bei Einw. von Aethylamin und Anilin auf die Chloride der isomeren Base entstehenden Prodd. bestätigt. Beide Formeln kehrte S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 375) [Näheres im Original] später um, sodaß danach das trans-Chlorodiamminplatin, das frühere zweite Chlorid von REISET oder Platosamminchlorid nach CLEVE oder β-Platodiammoniakchlorür nach KLASON [s. unten], die asymmetrische Formel, $Cl.Pt.NH_3\ NH_3.Cl$, dagegen das cis-Chlorodiamminplatin, das frühere PEYRONE'sche Chlorid oder Platosemidiamminchlorid nach CLEVE oder α-Platodiammoniakchlorür nach KLASON, die symmetrische Formel, $Pt(NH_3.Cl)_2$, erhalten sollte.

Eine eigene Theorie über die Konstitution dieser Verbb. (wie überhaupt über die der Platiake) stellte P. KLASON (*J. prakt. Chem.* [2] **67**, (1903) 1; s. a. schon *Ber.* **28**, (1895) 1483) auf. Danach könnte NH_3 in diesen Verbb. entweder „anhydrisch" oder „hydratisch" gebunden sein, sodaß die folgenden Verbb. der Formel $Pt(NH_3)_2Cl_2$ möglich sind:

anhydrisch	anhydrisch und hydratisch	hydratisch
I. $\begin{matrix} NH_3 = \\ NH_3 = \end{matrix} Pt \begin{matrix} .Cl \\ .Cl \end{matrix}$	II. $NH_3 = Pt \begin{matrix} - NH_3.Cl \\ .\ Cl \end{matrix}$	III. $Pt \begin{matrix} - NH_3.Cl \\ - NH_3.Cl \end{matrix}$

Zu bezeichnen seien I. als Platoanamminchlorür, II. als Platosemianamminsemiamminchlorür, III. als Platoamminchlorür. Die Verb. I. bildet sich vielleicht in sehr kleinen Mengen zugleich mit der Verb. II. bei Einw. von NH_3 auf K_2PtCl_4. („Mit Sicherheit" existieren 3 verschiedene isomere Platomethylsulfinchlorüre.) [Die Verb., der KLASON die Formel $((CH_3)_2S)_2PtCl_2$, entsprechend der obigen Formel I., zuerteilt, wurde von TSCHUGAEFF u. SUBBOTIN (*Ber.* **43**, (1910) 1201) als $[Pt((CH_3)_2S)_4]PtCl_4$ erkannt. L.] Verb. II. ist das Platosemidiamminchlorid [die trans-Verb.], III. das Platosamminchlorid [die cis-Verb.], im Gegensatz zu den oben erwähnten Umkehrungen von JÖRGENSEN. Als Mittel zur Entscheidung, ob der Komplex $NH_3 = Pt.Cl$ oder $Pt - NH_3.Cl$ vorliegt, führt KLASON die folgenden an: 1. Möglichkeit oder Unmöglichkeit von Umlagerungen, 2. Umkehrbarkeit oder Nichtumkehrbarkeit der Rk. bei den Amminchloriden und Ammoniakmercaptiden [Näheres im Original], 3. die verhältnismäßige Leichtigkeit, mit der NH_3-Komplexe in den Platinammoniak-Verbb. durch HCl in NH_4Cl übergehen, 4. Rk.-Geschwindigkeit bzw. elektrisches Leitvermögen.

Gegen die von WERNER angenommene geometrische Isomerie der Verbb. $Pt(NH_3)_2Cl_2$ bzw. $Pt(NH_3)_2(C_5H_5N)_2Cl_2$ spricht ihr grundverschiedenes Verhalten gegen Alkylsulfhydrate bzw. die Tatsache, daß die Verss. von JÖRGENSEN, auf die sich WERNER stützt, nicht richtig

sind, weil $Pt(NH_3)_2Cl_2$ mit Pyridin eine andere Verb. gibt wie $Pt(C_5H_5N)_2Cl_2$ mit NH_3. [Weitere Angaben im Original.] P. Klason (*Ber.* 28, (1893) 1484; s. a. *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 15). Nach Werner müßten sich die Radikale des Typus $[Pt(NH_3)_2X_2]$ völlig neutral verhalten, während $[Pt(NH_3)_2(OH)_2]$ alle charakteristischen Eigenschaften einer starken Base besitzt. A. Cossa (*Atti di Torino* 32; *Gazz. chim. ital.* 27, (1897) II, 11; *Z. anorg. Chem.* 14, (1897) 371).

b) Trans-Verbindungen. *Bzw. Platosammine. Uebersicht*:

1. *Allgemeines.* — Die Verbb. dieser Reihe werden gewöhnlich aus trans-$[MCl_2]$ dargestellt, das (ebenso wie auch andere Verbb. dieser Reihe) beim Erhitzen der entsprechenden Tetramminplatosalze durch Verlust von 2 Mol. NH_3 entsteht. Umgekehrt aber nehmen mehrere Verbb. des Typus trans-$[MX_2]$ beim Kochen ihrer Lsgg. mit NH_3 2 Mol. NH_3 auf und gehen in Tetramminplatosalze über. Cl, Br, J, HClO, $FeCl_3$, Na_2PtCl_6 und andere Oxydationsmittel verwandeln trans-$[MX_2]$ in Tetra-x-diamminplatin, $[Pt(NH_3)_2X_4]$. [Andere Rkk. s. besonders bei trans-$[M(NO_3)_2]$.] S. M. Jörgensen (*ds. Handb., 6. Aufl.*, III, 1090). Sämtliche Verbb. des Typus trans-$[MX_2]$ lösen sich in mäßig erwärmtem NH_3 unter B. der entsprechenden cis-Verbindungen. W. Odling (*Chem. N.* 21, (1870) 291; *Proc. Roy. Inst.* 6, (1872) 176; *Ber.* 3, (1870) 685).

2. *Oxo- und Dihydroxo-Verbindung.* 2ª. *Oxo-Verbindung.* [MO]. — Hinterbleibt beim Erhitzen von $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$ auf 110°. — Graue M. Zers. sich in einer Retorte bei 195° ruhig in N, NH_3, H_2O und Pt (gef. 3.7% N, ber. 3.76). Erglüht bei Luftzutritt unter Zischen, wenn man an einem Punkte auf 200° erhitzt. Unl. in W. und NH_3. Säuren liefern verpuffende, in W. unl., sonst nicht näher untersuchte Salze. Reiset (*Ann. Chim. Phys.* [3] 11, (1844) 423).

2ᵇ. *Dihydroxo-Verbindung.* $[M(OH)_2]$. — *Reiset's zweite Base.* Nach Gerhardt (*Ann.* 76, (1850) 307) *Platosammin* mit der Formel eines Ammoniumhydroxyds, in dem 2 H durch Pt ersetzt sind, $N_2H_4Pt.2OH$. Nach Kolbe u. Grimm *Platammoniumoxydhydrat.*

α) *Wasserfrei.* — Obwohl Odling nicht angibt, wie das zur Darst. des $[M(SO_4)]$ angewendete $[MCl_2]$ bereitet wurde, deutet die von ihm hervorgehobene sehr große Schwerlöslichkeit doch auf trans-$[M(OH)_2]$ hin. Jörgensen. — Aus $[M(SO_4)]$ durch $Ba(OH)_2$. — Leicht kristallisierbar. Aeußerst ll. in W. Die Lsg. reagiert stark alkal., treibt NH_3 aus, zieht CO_2 aus der Luft an, neutralisiert Säuren und zers. Metallsalze, wobei die Ndd. meist aus Doppel-Verbb. bestehen. Odling.

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Aus $[M(SO_4)]$ und $Ba(OH)_2$. — Nadeln. Zll. Die Lsg. reagiert schwach, aber deutlich sauer. — Gef. 64.56% Pt, 11.82 H_2O (ber. 65.21, 12.04). P. Klason (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 6, 29; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 27).

3. *Dinitrito-Verbindung.* 3ª. *Allein.* $[M(NO_2)_2]$. — Nach Lang *Platammoniumnitrit.* — 1. Durch Erhitzen von $[Pt(NH_3)_4](NO_2)_2$ auf 140° bis 150°, unter Verlust der Hälfte des NH_3 (gef. 8.32%, ber. 8.63). Lang (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 5, (1867) No. 5, 9). — 2. Man digeriert trans-$[MJ_2]$ mit $AgNO_2$ in der Wärme, zieht die Verb. durch Kochen aus und trocknet über H_2SO_4. Dann entweicht auch bei 100° kein W. mehr. Lang. — 3. Man leitet die aus Stärke und HNO_3 erzeugten roten Dämpfe durch die Lsg. von trans-$[M(NO_3)_2]$, wobei sich die Fl. blau färbt und bald ein Nd. der Verb. ausfällt. P. T. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) No. 9, 21). — 4. Man kocht trans-$[MCl_2]$

mit KNO_2, das schwach durch Essigsäure angesäuert ist. CLEVE. Das so erhaltene stets chlorhaltige Prod. wird mehrmals aus sd. W. unter Zusatz von $NaNO_2$ umkrist. L. RAMBERG (*Z. anorg. Chem.* **83**, (1913) 38 [I]). — 5. Man fällt eine Lsg. von $K_2Pt(NO_2)_2(C_2O_4),H_2O$ mit NH_3. M. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 933). — 6. Bleibt als Rückstand bei mehrtägiger Einw. einer Mischung von konz. wss. NH_3 mit dem gleichem Vol. A. auf [$Pt(C_7H_9N)(NO_2)_3$]$H.C_7H_9N$. K. A. HOFMANN u. K. BUCHNER (*Ber.* **42**, (1909) 3393). [Es ist fraglich, ob so die trans- oder cis-Verb. gewonnen wird.]

Nach (3) und (4) weißes Kristallpulver. CLEVE. Nach (5) u. Mk. Haufwerk farbloser sehr feiner Nadeln. VÈZES. Nach (6) farblose perlmutterglänzende Blättchen. HOFMANN u. BUCHNER. Auch chlorhaltig völlig farblos. RAMBERG (I). Aus h. W. kleine [zuweilen sehr flache, CLEVE] vierseitige Prismen mit vierflächiger Zuspitzung. LANG. — Ueber 100° unverändert, detoniert bei etwa 240° schwach. LANG. Detoniert nach dem Waschen und Trocknen beim Erhitzen unter Rotglut und hinterläßt Platin. VÈZES. — Swl. in k., wl. [ll., CLEVE] in sd. Wasser. LANG; VÈZES. Löslichkeit bei 25° 0.63 g in 1 l. Die chlorhaltige Verb. ist viel leichter l. in Wasser. RAMBERG (I; *Ber.* **46**, (1913) 2359). Unl. in A. NH_3 löst in der Wärme etwas leichter als W., ohne daß die Verb. in [$Pt(NH_3)_4$]$(NO_2)_2$ übergeht. LANG. Liefert nach der Auffassung als $(H_3N:NO.O)_2Pt$ Additions-Verbb., so $(H_3N:NO.O)_2PtBr_2$ und $(H_3N:NO.O)_2PtSO_4$. [S. diese beiden.] C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* **2**, (1869) 204; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, (1870) 144). — HNO_3 löst beim Kochen unter Entw. roter Dämpfe. Die Lsg. liefert beim Abdampfen große farblose Kristalle von [$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2(NO_3)_2$]. H_2SO_3 färbt vorübergehend grünlich, wird zu H_2SO_4 oxydiert und liefert trans-[$M(SO_3)$]. CLEVE. Konz. H_2SO_4 entwickelt rotgelbe Dämpfe, LANG; färbt blau. W. löst die blaue Verb. zu einer blauen oder grünlichen Fl., die beim Kochen unter Entw. roter Dämpfe farblos wird. HCl greift schon in der Kälte, obwohl träge, an, LANG, färbt zuerst blau, dann grün, gibt rote Dämpfe, dann gelbe Kristalle, anscheinend Oktaeder von [$Pt(NH_3)_2Cl_4$]. Br bildet unmittelbar [$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Br_2$]. CLEVE. $HgNO_3$ wird durch die h. Lsg. unter Abscheidung von grauschwarzem Hg zers. LANG.

			LANG. (Mittel)
Pt	198	61.10	61.14
$2NH_3$	34	10.49	10.17
N_2O_4	92	28.41	
[$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$]	324	100.00	

			CLEVE. (3)	CLEVE. (4)	VÈZES. (5)	HOFMANN u. BUCHNER. (6)
Pt	198	61.10	60.61	61.45	60.76	60.37
6H	6	1.85	2.02			
4N	56	17.29	17.24			17.02
4O	64	19.76				
[$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$]	324	100.00				

3[b]. *Mit Platonitrit.* $Pt(NO_2)_2$,[$M(NO_2)_2$]. — Nach LANG *Platammoniumnitrit mit Platonitrit.* — 1. Bei 230° bis 240° gibt [$Pt(NH_3)_4$]$Pt(NO_2)_4$ [S. 434] unter gleichzeitiger tieferer Zers. NH_3 ab und hinterläßt einen schwarzen Rückstand. Man zieht mit h. W. aus, läßt die strohgelbe Fl. erkalten und trocknet über H_2SO_4. — 2. Man erwärmt $Ag_2Pt(NO_2)_4$ mit trans-[MCl_2], zieht mit sd. W. aus, läßt erkalten und trocknet über H_2SO_4. — Goldgelbe kleine glänzende Schuppen. Bei 100° unverändert; bei 250° bis 260° zers. In k. W. langsam und wl., leichter l. in h. mit strohgelber Farbe. NH_3 löst etwas leichter als W. Die farblose Lsg. setzt beim Erkalten cis- und trans-[$M(NO_2)_2$] ab. Kalte Säuren, auch konz., zers. äußerst langsam. Verhält sich sonst wie [$Pt(NH_3)_4$]$Pt(NO_2)_4$. LANG.

			LANG (Mittel).
2Pt	396	64.51	64.17
$2NH_3$	34	5.54	5.29
$2N_2O_4$	182	29.85	
$Pt_2(NH_3)_2(NO_2)_4$	612	100.00	

4. *Dinitrato-Verbindung.* $[M(NO_3)_2]$. — Durch doppelte Umsetzung von $AgNO_3$ und trans-$[MJ_2]$, REISET (*Ann. Chim. Phys.* [3] 11, (1844) 426), CLEVE (*a. a. O.*, 20), oder trans-$[MCl_2]$. CLEVE. [Bei Anwendung der Cl-Verb. ist es unmöglich, ein silberfreies Prod. zu erhalten. L. RAMBERG (*Z. anorg. Chem.* 83, (1913) 36 [I]).] Man läßt in der Wärme mit $AgNO_3$, CLEVE, oder in der Leere, REISET, verdunsten und trocknet bei 100°. CLEVE. — Hellgelbe kristallinische Kruste, u. Mk. anscheinend aus kleinen Nadeln, CLEVE; fast weiße Kristallkrusten. REISET. Erhitzen zers. fast augenblicklich unter Entw. roter Dämpfe und Hinterlassung einer Vegetation von Platin. REISET. Einigermaßen ll., aber sehr langsam, in w. Wasser. CLEVE. Die Lsg. reagiert stark sauer und wird durch NH_3 in $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ umgewandelt. REISET. Ueber die Abgabe von NH_3 bei der Dest. mit NaOH im Vergleich mit anderen Platiaken s. RAMBERG (*Ber.* 46, (1913) 2362). Die Dämpfe von Untersalpetersäure färben blau und fällen in kurzer Zeit trans-$[M(NO_2)_2]$. Cl und Königswasser geben $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$. Ebenso wirkt $FeCl_3$, das sich dabei zu $FeCl_2$ reduziert. Na_2HPO_4 gibt nach kurzer Zeit hellgelbe, fast farblose vierseitige Prismen. $K_4Fe(CN)_6$ färbt die Lsg. nach einigen Stunden grünlich, $K_3Fe(CN)_6$ bräunlichrot. K_2CrO_4 und $K_2Cr_2O_7$ fällen dunkelbraun, amorph. Na_2PtCl_6 färbt die Lsg. dunkelbraun, fast schwarz, und scheidet Kristalle von $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ ab (gef. 54.96% Pt, 35.6 Cl; ber. 52.95, 37.96), die mit wenig grünem Nd. gemischt sind. CLEVE.

			CLEVE.			REISET.	
Pt	197.88	55.60	55.35			55.40	55.45
H	6.00	1.69			1.79		
N	56.00	15.74		15.65		15.64	
O	96.00	26.97					
$[Pt(NH_3)_2(NO_3)_2]$	355.88	100.00					

5. *Sulfito-Verbindung.* 5[a]. *Allein.* $[M(SO_3)],H_2O$. — Nach CLEVE *Platosamminsulfit.* — Man leitet SO_2 durch die sd. Lsg. von $[M(NO_2)_2]$, wobei sich die Fl. vorübergehend grünlich färbt, dampft im Wasserbade ein, wobei ein dickes, viel H_2SO_4 enthaltendes Oel zurückbleibt, fügt A. zu, löst den weißen Nd. nach dem Waschen mit A. (leicht) in W. und verdampft die Lsg. — Farblose kleine in W. ll. Nadeln. Die Lsg. wird erst nach Zusatz von Chlorwasser durch $BaCl_2$ gefällt. — Gef. 59.87% Pt, 10.39 S (ber. 60.00, 9.70). P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) No. 9, 23).

5[b]. *Mit Sulfiten.* α) $(NH_4)_2SO_3,[M(SO_3)]$. — Nach CLEVE *Platosamminammoniumsulfit.* — Bei Einw. von überschüssigem $(NH_4)_2SO_3$ auf $[MCl_2]$. PEYRONE (*Ann.* 61, (1847) 180). Man löst $[MCl_2]$ in Anteilen in $(NH_4)_2SO_3$, fällt die farblose Lsg. mit A., löst das weiße Kristallpulver in W., läßt die Lsg. langsam verdunsten und trocknet bei 100°. — Farblose rhombische Schuppen, oft auch Zwillinge. L. in W. Oxydation mit Königswasser liefert gelbe Oktaeder von trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$. CLEVE (*a. a. O.*, 25).

			CLEVE.	
$4NH_3,H_2,O_6$	166	38.79		
Pt	198	46.25	45.53	45.91
2S	64	14.96	15.08	15.13
$(NH_4)_2SO_3,[Pt(NH_3)_2(SO_3)]$	428	100.00		

β) Na_2SO_3,[$M(SO_3)$],$5^1/_2H_2O$. — Man sättigt etwa 10%ige H_2PtCl_6-Lsg. mit SO_2, neutralisiert, nachdem die Farbe hellgelb geworden ist, mit Na_2CO_3, wäscht den Nd. drei- bis viermal mit k. W. durch Dekantieren, löst ihn unter Erwärmen auf dem Wasserbad in nicht zu viel HCl, versetzt mit 20%ig. NH_3, bis der anfangs entstandene Nd. sich wieder gel. hat, filtriert, läßt erkalten, engt ein und krist. aus h. W. um. W. HABERLAND u. G. HANEKOP (*Ann.* **245**, (1888) 235). — Farblose glasglänzende rhombische, selten nach beiden Enden der Vertikalachse ausgebildete, gewöhnlich aufgewachsene Kristalle mit meist sehr ausgedehnten Endflächen, sodaß Tafeln mit zugeschärften Kanten entstehen. HABERLAND u. HANEKOP. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.8731 : 1 : 1.4456. Kombination c{001}, o{111}, nach ersterem tafelförmig, beim Umkristallisieren aus h. W. letzteres vorherrschend. (111) : (1$\bar{1}$1) = *72° 33$^1/_2$', (111) : ($\bar{1}$11) = 86° 43', (111) : (11$\bar{1}$) = *48° 52'. Negative Doppelbrechung; Achsenebene a{100}, Achse b erste Mittellinie. TORNQUIST (*Z. Kryst.* **19**, (1891) 370). Nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 304). Verliert bei 100° etwa $3^1/_2$ Mol. H_2O (gef. 12.24 bis 12.31 %; ber. 11.79) neben NH_3 und SO_2; bei 135° 5 Mol. Hinterläßt beim Glühen ein Gemenge von Pt und Na_2SO_4 (in dessen S die Hälfte des gesamten vorhandenen steckt). Konz. H_2SO_4 zers. unter Entw. von SO_2, NaOH beim Kochen unter Entw. von NH_3. In 100 ccm sind bei 20° 5.52 g (nach Abkühlen der gesättigten Lsg. in sd. W.) bzw. 5.37 g (durch mehrtägiges Schütteln mit überschüssigem Salz bei 20°) löslich. HABERLAND u. HANEKOP.

			HABERLAND.			HANEKOP.		
Na_2O	62.09	11.62	11.69	11.65		11.61		
Pt	194.95	36.49	36.67	36.51	36.61	36.59	36.62	36.42
2N	28.09	5.26		5.03		5.06	5.38	
2S	64.15	12.01				11.99		
17H	17	3.18						
$10^1/_2O$	168	31.44						
Na_2SO_3,[$Pt(NH_3)_2(SO_3)$],$5^1/_2H_2O$	534.28	100.00						

γ) $BaSO_3$,[$M(SO_3)$],$3H_2O$. — Nach CLEVE *Platosamminbaryumsulfit.* — Man gibt $Ba(NO_3)_2$ zu α) und trocknet neben H_2SO_4. — Farbloser Nd. von farblosen mkr. sternförmig gruppierten Nadeln. Hinterläßt beim Verdampfen mit H_2SO_4 und Glühen 73.95% (ber. 73.93) Pt und $BaSO_4$. — Gef. 23.97% Ba, 32.33 Pt, 11.14 S (ber. 23.50, 33.95, 10.98). CLEVE (*a. a. O.*, 26).

δ) $(UO_2)SO_3$,[$M(SO_3)$]. — Nach CLEVE *Platosamminuranylsulfit.* — δ¹) *Wasserfrei.* — Aus δ²) bei 100°. Hinterläßt bei starkem Glühen 70.78% eines Gemisches von Pt und U_3O_8 (ber. 70.48). — Gef. 28.24% Pt, 9.16 S (ber. 29.03, 9.38). CLEVE (*a. a. O.*, 28).

δ²) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Aus Uranylnitrat und wss. α). — Gelber voluminöser Nd., der sich bald in ein schweres Kristallpulver verwandelt. Wird nach dem Trocknen neben H_2SO_4 bei 100° wasserfrei. — Gef. 2.69 % H_2O (ber. 2.58). CLEVE.

ε) $MnSO_3$,[$M(SO_3)$],$4H_2O$. — Nach CLEVE *Platosamminmanganosulfit.* — Aus konz. Lsgg. von $MnCl_2$ und α). — Weißliches schweres Kristallpulver von mkr. vierseitigen Prismen mit zwei oder vier Endflächen. Nach dem Trocknen neben H_2SO_4 bei 100° unverändert. Hinterläßt bei starkem Glühen 52.40% eines Gemisches von Pt und Mn_3O_4 (ber. 52.85). CLEVE (*a. a. O.*, 26).

ζ) $ZnSO_3$,[$M(SO_3)$],$6H_2O$. — Nach CLEVE *Platosamminzinksulfit.* — Aus $ZnCl_2$ und α). Man trocknet neben H_2SO_4. — Kleine Tafeln oder Prismen mit einer Fläche oder zweien am Ende. Verliert nichts neben H_2SO_4, bei 100° etwa 5 Mol. H_2O (gef. 16.56 %; ber. 15.93). Hinterläßt bei starkem Glühen 49.25% eines Gemisches von Pt und ZnO (ber. 49.38). — Gef. 33.98% Pt, 11.51 Zn (ber. 35.04, 11.51). CLEVE (*a. a. O.*, 27).

η) $PbSO_3,[M(SO_3)],H_2O$. — Nach Cleve *Platosamminbleisulfit.* — Man fällt wss. α) mit wss. $Pb(NO_3)_2$. — Weißer kristallinischer Nd., der nach dem Trocknen bei 100°, Befeuchten mit konz. H_2SO_4 und Glühen 81.64% eines Gemenges von Pt und $PbSO_4$ hinterläßt (ber. 81.21). Cleve (*a. a. O.*, 29).

ϑ) $NiSO_3,[M(SO_3)],7H_2O$. — Nach Cleve *Platosamminnickelsulfit.* — Aus α) und wss. $Ni(NO_3)_2$. Man trocknet an der Luft oder bei 100°. — Blaß bläuliches oder grünliches, aus mkr. Blättchen bestehendes Kristallpulver. Hinterläßt beim Glühen 47.31% eines Gemenges von Pt und NiO (ber. 47.30). — Gef. 10.23% Ni, 33.78 Pt, 11.45 S (ber. 10.23, 34.31, 11.09). Cleve (*a. a. O.*, 27).

ι) $CoSO_3,[M(SO_3)],6H_2O$. — Nach Cleve *Platosamminkobaltsulfit.* — Aus α) und wss. $CoCl_2$. — Rosenrote kleine Kristalle. Swl. in W. Verliert neben H_2SO_4 kein H_2O. Liefert beim Befeuchten mit H_2SO_4 und Glühen 62.76% eines Gemenges von $CoSO_3$ und Pt (ber. 63.14). Cleve (*a. a. O.*, 28).

κ) $CuSO_3,[M(SO_3)],5H_2O$. — Nach Cleve *Platosammincuprisulfit.* — Aus α) und wss. $Cu(NO_3)_2$ nach einigem Stehen. — Hell bläulichgrüne schief abgeschnittene Nadeln. Verliert in lufttrockenem Zustand nichts neben H_2SO_4, bei 100° 4 Mol. H_2O (gef. 13.23%; ber. 13.20). Swl. in W.; l. in HCl mit brauner Farbe. Königswasser erzeugt hellgelbe Oktaeder, wahrscheinlich von $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$. — Gef. 51.16% Pt + CuO, 12.48 S, 13.23 H_2O (ber. 50.87, 11.73, 13.20). Cleve.

λ) $Ag_2SO_3,[M(SO_3)],H_2O$. — Nach Cleve *Platosamminsilbersulfit.* — Aus α) und $AgNO_3$. Man trocknet bei 100°. — Schneeweißes Pulver, das sich unter der Mutterlauge bald in mkr. moosähnliche kristallinische Aggregate verwandelt. Gibt beim Erhitzen mit H_2SO_4 81.78% eines Gemenges von Pt und Ag_2SO_4 (ber. 81.46). — Gef. 34.17% Ag, 32.55 Pt, 10.21 S (ber. 34.50, 31.63, 10.23). Cleve (*a. a. O.*, 25).

6. *Sulfato-Verbindung.* $[M(SO_4)],H_2O$. — Nach Cleve *Platosamminsulfat.* — Man kocht $[MJ_2]$, da die Zers. sehr langsam erfolgt, längere Zeit mit wss. Ag_2SO_4 und dampft ab, wobei nur schwierig Kristallisation zu erzielen ist. Auch aus $[MCl_2]$. Cleve (*a. a. O.*, 22). Bei Anwendung des Cl-Verb. nie silberfrei. L. Ramberg (*Z. anorg. Chem.* 83, (1913) 36). — Weißes Kristallpulver, Reiset (*Ann. Chim. Phys.* [3] **11**, (1844) 426); weißgelbe undeutliche Kristallmasse. Cleve. Das lufttrockene Salz verliert bei 120° nicht an Gew. und gibt das H_2O überhaupt nicht ohne völlige Zers. ab. Wl. in k., leichter l. in h. W. Die Lsg. reagiert stark sauer. Reiset. Lösliche Chloride fällen selbst aus der verd. Lsg. gelbes $[MCl_2]$. Reiset, Cleve, Königswasser gelbe Oktaeder, die dem trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ ähneln. NH_3 löst leicht unter B. von $[Pt(NH_3)_4]SO_4$. Jodtinktur scheidet schwarzes pulvriges trans-$[Pt(NH_3)_2J_4]$ ab. Aehnlich verhalten sich Cl und Brom. Cleve.

			Reiset.		Cleve.	
Pt	198	57.22	57.09	57.00	58.13	57.60
2N	28	8.09	7.91			
S	32	9.25	9.22		9.72	
8H	8	2.32				
5O	80	23.12				
$[Pt(NH_3)_2(SO_4)],H_2O$	346	100.00				

Das von Cleve untersuchte Salz enthielt eine Spur Ag, die sich nicht entfernen ließ.

7. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. 7ª. *Allein.* α) *Gelb.* — Nach Cleve *Platosamminchlorid.* Nach Klason *β-Diammoniakchlorür.* — Wie bei der cis-Verb. zeigt auch hier die Unters. der elektrischen Leitfähigkeit [Zahlen im Original und unten], daß eine undissociierte Verb. vorliegt. A. Werner u. Ch. Herty (*Z. physik. Chem.* 38, (1901) 348). — 1. Durch Einw. von HCl auf $[M(OH)_2]$. W. Odling

(*Chem. N.* **21**, (1870) 291; *Ber.* **3**, (1870) 682; *Proc. Roy. Inst.* **6**, (1872) 176). — 2. Aus $PtCl_2$ und NH_3. ODLING. — 3. Man erhitzt unter stetem Umrühren $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ auf etwa 250°, so lange sich NH_3 entwickelt, und bis sich Nebel von NH_4Cl zeigen. REISET (*Compt. rend.* **18**, (1844) 1103; *Ann. Chim. Phys.* [3] **11**, (1844) 417); PEYRONE (*Ann.* **51**, (1845) 15). Apparatives hierzu, das eine Ausbeute von 98% an gewaschenem Rohprodukt, 93% der umkrist. Verb. gewinnen läßt, bei L. RAMBERG (*Z. anorg. Chem.* **83**, (1913) 35 [I]). Der gelbe Rückstand wird durch zweimaliges Umkristallisieren aus h. W., PEYRONE, oder leichter durch Umwandlung in $[M(NO_3)_2]$ (mittels $AgNO_3$) und Fällen des Filtrats durch HCl [s. (5)], CLEVE (*a. a. O.*, 15), gereinigt. — 4. Man dampft $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ mit stark überschüssiger HCl zur Trockne ab und zieht NH_4Cl durch W. aus. PEYRONE. — 5. Durch Fällen von $[M(NO_3)_2]$ oder $[M(SO_4)],H_2O$ mit HCl oder Alkalichlorid-Lsg. REISET. — 6. Grünes $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ löst sich bei längerem Kochen mit der konz. Lsg. von NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$ oder NH_4Cl und scheidet sich beim Erkalten als trans-$[MCl_2]$ [oder cis-$[MCl_2]$?, JÖRGENSEN (*ds. Handb., 6. Aufl.*, III, 1114)] ab. REISET. Es handelt sich dabei um die B. von $[Pt(NH_3)_4][Pt(NH_3)Cl_3]_2$. [S. 445.] A. COSSA (*Gazz. chim. ital.* **20**, (1890) 725; *Ber.* **23**, (1890) 2503; *Atti di Torino Mem.* [2] **41**, (1891) 1; *Atti dei Linc. Rend.* [4] **7**, (1891) I, 3). — 7. Als Haupt-Prod. bei der Zers. von trocknem $(NH_4)_2PtCl_4$ durch Erhitzen auf 170°, neben sehr wenig cis-$[MCl_2]$. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 365).

Nach (1) gelb, kristallinisch; nach (2) sehr schwach gelblich, fast weiß. ODLING. Nach (3) schwefelgelbes, anscheinend aus mkr. Oktaedern bestehendes Pulver. CLEVE. Aus h. konz. Lsg. scheinbar flockiger, in Wahrheit kristallinischer Nd., beim langsamen Erkalten deutliche Nadeln. ODLING. Rhombische Blätter, die parallel den Diagonalen Auslöschung zeigen, und, da der etwa 70° betragende spitze Winkel an vielen Kristallen symmetrisch abgestumpft ist, häufig wie hexagonale Platten aussehen. A. COSSA (*Ber.* **23**, (1890) 2504). — Zers. sich erst bei etwa 270° in NH_4Cl, HCl, N und Platin. PEYRONE. Swl. in k. W., beträchtlich mehr l. in h., ODLING, 1 T. in 140 T. sd. W., PEYRONE (*Ann.* **61**, (1847) 180), in 130 T. sd., 4472 T. W. von 0°. Die Lsg. enthielt eine sehr geringe Menge $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$. CLEVE. Löst sich in W. so außerordentlich langsam, daß man die Lsg. nur durch längeres Erwärmen erhalten kann, wodurch es aber unmöglich wird, den Anfangswert der Leitfähigkeit zu bestimmen. Die Leitfähigkeit beträgt nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes für v = 500: 22.61, für v = 1000: 22.42. A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 50; s. a. **14**, (1894) 506). Ll. in sd. NH_3 unter B. von $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. CLEVE. Ueber die Abgabe von NH_3 bei der Dest. mit NaOH im Vergleich zu andern Platiaken s. RAMBERG (*Ber.* **46**, (1913) 2362). Anilin bzw. Aethylamin liefert die Verb. $[Pt(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)_2]Cl_2$ bzw. $[Pt(NH_3)_2(C_2H_5NH_2)_2]Cl_2$. Beim Erhitzen l. in HNO_3 unter Entw. von roten Dämpfen. Die Lsg. scheidet beim Abkühlen gelbe Kristalle von unbekannter Zus. aus. Cl oder Königswasser oder $KClO_3$ und HCl geben kleine glänzende zitronenfarbige quadratische Oktaeder von $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$. Br liefert ein schwarzes Pulver eines Gemisches der Verb. und von $[MBr_2]$. Entsprechend wirkt Jod. Ueberschüssiges KCN löst unter Entw. von NH_3; die Lsg. gibt beim Verdunsten Nadeln von $K_2Pt(CN)_4$ mit prachtvoll blauer Fluoreszenz. CLEVE. Beim Verreiben mit Ag_2O erhält man eine farblose alkal. reagierende Fl., die (nach dem Neutralisieren mit HCl bei niedriger Temp.) erst nach längerem Stehen, Erwärmen oder Versetzen mit überschüssiger konz. HCl gelb wird und das trans-$[MCl_2]$ wieder abscheidet. Läßt sich kaum anders wie durch die Annahme von Roseo-Salz $[Pt(NH_3)_2(H_2O)_2]X_2$ in der Lsg. erklären. A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* **8**, (1895) 159). $AgNO_3$ fällt AgCl, doch nicht sogleich quantitativ. Kleine Spuren Cl bleiben stets in der Lsg. Die Lsg. gleicher Mol. der Verb. und von $AgNO_3$ scheidet

beim Abkühlen erst einen Nd. von [MCl_2], dann beim Verdunsten von [$M(NO_3)_2$] aus. CLEVE. Xanthogenamid gibt beim Erwärmen in Ggw. von W. eine braungelbe Lsg., aus der sich beim Erkalten farblose rhombische Blättchen eines gemischten Salzes ausscheiden, das gleichzeitig Xanthogenamid und NH_3 enthält. N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 51, (1895) 254).

			PEYRONE.	CLEVE.	PEYRONE.	REISET.	
		nach	(3)	(3)	(4)	(5)	(6)
Pt	198	65.36	65.11	65.27	64.96	64.93	65.41
2N	28	9.24					
6H	6	1.98	2.10		2.2		
2Cl	71	23.42		22.94			
[$Pt(NH_3)_2Cl_2$]	303	100.00					

Die analysierten Prodd. waren bei 100° getrocknet.

β) *Lederbraun.* — [Vgl. 13, α), S. 445 und d, 1, S. 542.] — Hat die Formel $Pt(NH_3.ClCl.NH_3)_2Pt$. E. KOEFOED (*Studier i Platosoforbindelserne, Kopenhagen* 1888, 10 [I]; *Danske Vidensk. Selsk. Skrift.* [6] *naturv. og mathem. Afdel.* 4, (1886/88) 400 [II]). — 1. Man kocht [$Pt(NH_3)_4$]$PtCl_4$ in starkem NH_3 im bedeckten Kolben auf dem Sandbad, filtriert, verdampft auf dem Wasserbad zur Trockne, dampft den trocknen gelben etwas perlmutterglänzenden Rückstand mehrmals mit HCl (D. 1.19) ein, krist. aus sd. W. um, wäscht aus und trocknet bei 100°. KOEFOED (I, 5; II, 395). — 2. Man kocht die durch Eindampfen konz. Lsg. von [$Pt(NH_3)_4$]$PtCl_4$ in NH_3 nicht zu lange mit verd. HCl. In keinem Fall erhält man quantitative Ausbeuten, denn die wss. Lsg. enthält stets eine bedeutende Menge von unverändertem [$Pt(NH_3)_4$]Cl_2, da sie mit K_2PtCl_4 einen starken Nd. von [$Pt(NH_3)_4$]$PtCl_4$ und bei weiterem Zusatz recht beträchtliche Mengen von [$Pt(NH_3)_3Cl$]$_2PtCl_4$ gibt. Ferner liefert KJ einen reichlichen schwarzen Nd. von [$Pt(NH_3)_2Cl_2J_2$], sodaß beim Kochen mit der HCl ein Teil des Pt¨ durch den O der Luft in Pt¨¨ übergegangen ist. KOEFOED. — 3. Man kocht gelbes [$Pt(NH_3)_4$]Cl_2 [Verb. β) auf S. 439] mit starker HCl. KOEFOED (I, 10; II, 400). — Lederbraun, zwl. in W., doch bedeutend leichter l. als α). Neigt zur B. übersättigter Lsgg. Geht beim Kochen mit W. in α) über, um so schneller, je länger es vor dem Kochen gestanden hat. Enthält das W. HCl, so erfolgt die Umwandlung langsamer. Königswasser oder HCl und $KMnO_4$ liefern gewöhnliches [$Pt(NH_3)_2Cl_4$]. $(NH_4)_2SO_3$ gibt kleine gelbe Nadeln eines Doppelsalzes, während die ensprechende mit α) erhaltene Verb. aus farblosen rhombischen Nadeln besteht. KJ liefert das Jodid. KOEFOED (I, 6; II, 396).

	Berechnet		KOEFOED. Gefunden	
		nach	(1)	
Pt	64.97		64.47	64.92
Cl	23.65		23.43	23.46

7[b]. *Mit Ammoniumchlorid.* $2NH_4Cl$,[MCl_2] (?) — Enthält wahrscheinlich eine Pt¨¨-Gruppe, da es beim Umkristallisieren unmittelbar [$Pt(NH_3)_4Cl_2$]Cl_2 liefert. Gegen die Auffassung eines Doppelsalzes aus $(NH_4)_2PtCl_4$ und NH_4Cl sprechen auch Löslichkeit und Leitfähigkeit [s. unten]. H. u. A. EULER (*Ber.* 37, (1904) 2392). Ist sehr wahrscheinlich [$Pt(NH_3)_4Cl_2$]Cl_2 [s. dieses], das durch spurenweise vorhandene Beimengungen rot gefärbt ist. N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 52, (1895) 188). — Entsteht jedesmal, wenn eine viel NH_4Cl enthaltende Lsg. von [$Pt(NH_3)_4$]Cl_2 zur Kristallisation verdampft wird. Trocknen bei 100°. GRIMM (*Ann.* 99, (1856) 95). — Dunkelrotes Kristallpulver. Einmal wurden sehr deutliche rubinrote Quadratoktaeder beobachtet. Wl. in k., leichter l. in h. W. Scheidet sich aber aus letzterem nicht unverändert ab. GRIMM. In 1 l W. lösen sich 3.5 g bei 18°. Leitfähigkeit der gesättigten Lsg. bei 18°: 0.0016. H. u. A. EULER. A. löst nicht; NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ lösen vollständig. Ag-Lsg. fällt etwa die Hälfte des Cl als AgCl. — Gef. 48.25 % Pt, 34.97 Cl (ber. 48.30, 34.63). GRIMM. Vgl. CLEVE bei [$Pt(NH_3)_4$]Cl_2,H_2O [S. 437].

8. *Hydrosulfitochloro-Verbindung.* [$M(HSO_3)Cl$]. — Nach CLEVE *Platosamminchlorosulfit.* — Durch Einleiten von SO_2 in die sd. Lsg. von [MCl_2] und

Verdunsten zur Kristallisation. Trocknen bei 100°. — Weiße aus kleinen Nadeln bestehende Kugeln. Ll. in W. ohne Zers. Königswasser erzeugt gelbe Prismen, wahrscheinlich einer Verb. von trans-$[Pt(NH_3)_2(SO_4)_2]$ mit trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$, und ziegelgelbe Oktaeder von trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) No. 9, 24).

				CLEVE.	
Pt	198	56.80	56.63		55.76
$N_2H_7O_3$	83	23.84			
S	32	9.18		9.46	
Cl	35.5	10.18			9.93
$[Pt(NH_3)_2(HSO_3)Cl]$	338.5	100.00			

9. *Ammoniumsulfitochloro-Verbindung.* $[M(NH_4SO_3)Cl],H_2O$. — Nach PEYRONE (*Ann.* **61**, (1847) 180) $2NH_3,PtCl_2,N_4H_{14}PtO_3,2SO_2,2H_2O$. Nach CLEVE (*a. a. O.*, 24) *Ammoniumplatosamminchlorosulfit.* — Man kocht überschüssiges $[MCl_2]$ mit $(NH_4)_2SO_3$. — Farblose durchsichtige rhombische Blätter. PEYRONE.

10. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2]$. — Nach CLEVE (*a. a. O.*, 16) *Platosamminbromid.* — Man gibt in Lsg. KBr zu $[MCl_2]$ und trocknet bei 100°. — Ziemlich weißes (wenn trocken, sonst hellgelbliches) Pulver aus kurzen mkr. Nadeln. Swl. in h. W., das eine gelbe Farbe annimmt und die Verb. beim Erkalten wieder abscheidet. — Gef. 50.65% Pt, 40.67 Br (ber. 50.49, 40.83). CLEVE.

11. *Dijodo-Verbindung.* $[MJ_2]$. α) *Orangegelb.* — Nach CLEVE *Platosamminjodid.* — 1. In W. gelöstes $[Pt(NH_3)_4]J_2$ entwickelt beim Kochen NH_3 und scheidet die Verb. ab. REISET (*Compt. rend.* **18**, (1844) 1102; *Ann. Chim. Phys.* [3] **11**, (1844) 425). — 2. Man leitet Wasserdampf durch die nötigenfalls etwas eingeengte Lsg. von $[Pt(NH_3)_4]J_2$ [S. 447], läßt nach 2 bis 3 Stunden erkalten, saugt ab und wäscht mit wenig h. W. Ausbeute (auf das zur Darst. von $[Pt(NH_3)_4]J_2$ benutzte PtJ_2 ber.) etwa 80% [α]. Aus der Mutterlauge erhält man nach dem Einengen und weiteren Einleiten von Wasserdampf eine zweite, etwas dunklere, nicht mehr ganz reine Fraktion (10 bis 15% der Theorie) [β]. L. RAMBERG (*Z. anorg. Chem.* **83**, (1913) 37). — Nach (1) und (2) schön orangegelbes Kristallpulver. REISET; RAMBERG. Ll. in NH_3 unter Rückbildung von $[Pt(NH_3)_4]J_2$. REISET. Vereinigt sich unmittelbar mit 2 At. J zu schwarzem amorphem trans-$[Pt(NH_3)_2J_4]$. Sd. Königswasser entwickelt J und bildet gelbe Quadratoktaeder, ohne Zweifel von trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$. CLEVE.

				REISET.		RAMBERG.	
			nach	(1)		(2, α)	(2, β)
Pt	198	40.73	40.48		40.52	40.43	40.58
2N	28	5.76	5.75			5.92	
6H	6	1.24	1.48				
2J	254	52.27	52.29		52.37	52.42	52.13
$[Pt(NH_3)_2J_2]$	486	100.00	100.00				

β) *Chokoladenbraun.* — Man behandelt lederbraunes $[MCl_2]$ [S. 530] auf dem Wasserbad einige Stunden mit KJ. — Chokoladenbraun. Beständiger als die Cl-Verb. Geht aber beim Umkristallisieren aus sd. W. in α) (gef. 40.94% Pt, 53.16 J) über. — Gef. 40.48% Pt, 52.66 J (ber. 40.36, 52.57). E. KOEFOED (I, 7; II, 397).

12. *Hydroxalato-Verbindung.* $[M(HC_2O_4)_2]$. — Nach CLEVE (*a. a. O.*, 23) *Platosamminbioxalat.* — α) *Wasserfrei.* — Aus β) bei 100°. CLEVE.

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Man gibt Oxalsäure-Lsg. zu trans-$[M(NO_3)_2]$ und trocknet über H_2SO_4. Ammoniumoxalat gibt mit $[M(NO_3)_2]$ einen weißen teilweise kristallinischen Nd., der ein Gemisch verschiedener Prodd. zu sein scheint. — Farblose kleine Nadeln. CLEVE.

	Berechnet		Cleve. Gefunden	
Pt	197.88	44.38	43.98	
C	48.00	10.76		9.29
H	12.00	2.69		2.72
H_2O		8.07		8.86

13. *Dicyano-Verbindung.* $[M(CN)_2]$. 13[a]. *Allein.* — Man digeriert einige g $[MCl_2]$ mit überschüssigem AgCN, filtriert und dampft ein. — Blaßgelbe regelmäßige Nadeln. — Gef. 69.35% Pt (ber. 69.64). G. B. Buckton (*Ann.* 78, (1851) 337).

13[b]. *Mit Platocyanid.* $Pt(CN)_2,[M(CN)_2]$. — Man mischt in Lsgg. $K_2Pt(CN)_4$ mit trans-$[M(NO_3)_2]$, wodurch die Fl. gelblich wird und bald die Verb. auszuscheiden beginnt, wäscht und trocknet bei 100°. — Orangegelb, amorph. Cleve (*a. a. O.*, 17).

	Berechnet		Cleve. Gefunden		
Pt	395.76	74.14	72.82	73.69	
H	6.00	1.12			1.62
C	48.00	8.99			8.53

Die von Knop u. Schnedermann (*Berz. J. B.* 27, (1848) 193) und von Martius (*Ann.* 117, (1861) 376) dargestellten Verbb. der Formel $XPt(CN)_4,2NH_3$, wo X = Zn, Cd, Ni, Co, Cu, 2Ag ist, werden als wahrscheinliche Verbb. des Typus $Pt(CN)_2,[X(NH_3)_2(CN)_2]$ bei Pt und Zn usw. gebracht.

14. *Mercaptido - Verbindungen.* 14[a]. *Diaethylmercaptido - Verbindung.* $[M(C_2H_5S)_2]$. α) *Allein.* — Nach Klason *Platoamminaethylmercaptid.* — Darst. wie bei Verb. 14[b]. — Hat kolloide Natur. Verliert so leicht NH_3, daß es in analysenreiner Form nicht erhalten werden kann. Ll. in W. Die Lsg. schäumt stark, gerinnt in konz. Zustand wie Eiweiß, entwickelt beim Kochen mit HCl Mercaptan und regeneriert dabei das Cl, bildet aber zum größten Teil Platinmercaptid. — In einer h. gesättigten Lsg. von trans-$[MCl_2]$ ruft Mercaptangas eine stark saure Rk. hervor, wonach beim Erkalten $[MCl_2]$ nicht wieder auskristallisiert. Die frei gemachte Säure enthält 80% bis 90% der ganzen Cl-Menge. P. Klason (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 6, 30 [I]; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 28 [II]).

β) *Mit der Sulfato-Verbindung.* $[M(SO_4)],[M(C_2H_5S)_2],H_2O$. — Nach Klason *Platosemiamminmercaptidsemiamminsulfat.* $[(NH_3.SC_2H_5).Pt.NH_3]_2SO_4,H_2O$. — Man läßt Mercaptan auf k. wss. trans-$[M(SO_4)]$ einwirken. — Weißer amorpher Nd. Kochen mit HCl entwickelt Mercaptan. Ueberschüssiges Mercaptan verändert nicht. — Gef. 56.00% Pt, 8.05 N, 13.29 C, 3.53 H, 7.27 S (ber. 56.23, 8.07, 13.83, 3.45, 6.91). Klason (I, 31; II, 29).

14[b]. *Diphenylmercaptido-Verbindung.* $[M(C_6H_5S)_2]$. — Nach Klason *Platoamminphenylmercaptid.* $Pt(NH_3.SC_6H_5)_2$. — B. durch Einw. von Phenylsulfhydrat auf trans-$[M(OH)_2]$ oder trans-$[MCl_2]$, ebenso auf $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ oder $[Pt(NH_3)_4]SO_4$. — Man versetzt $[M(OH)_2]$-Lsg. mit A. und dann mit alkoh. Lsg. von Phenylsulfhydrat. — Gelbliche zu großen glänzenden Bündeln vereinigte Nadeln. Nach dem Trocknen prachtvoll gelb. Verliert beim Erhitzen auf 120° NH_3 völlig, indem es, ohne sich äußerlich zu verändern, in Platinmercaptid übergeht. Unl. in W., swl. in A. Kochen mit HCl bildet unter Entw. von Phenylmercaptan trans-$[MCl_2]$ zurück. Gleichzeitig entsteht (etwa zur Hälfte) Platinmercaptid und NH_4Cl. — Gef. 43.71% Pt, 6.41 N (ber. 43.64, 6.26). Klason (I, 29; II, 28).

14[c]. *Chloroaethylmercaptido-Verbindung.* $[MCl(C_2H_5S)]$. — Nach Klason *Platosemiamminmercaptidsemiamminchlorür.* $SC_2H_5.NH_3.Pt.NH_3.Cl$. — 1. Man behandelt

eine h. gesättigte Lsg. von trans-$[MCl_2]$ mit Mercaptangas, läßt erkalten und versetzt mit nicht zu geringer Menge 10 %ig. HCl. — 2. Auch aus $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ und Aethylmercaptan. — 3. Aus $[Pt(NH_3)_2((C_2H_5)_2S)Cl]SC_2H_5$ unter Verlust von $(C_2H_5)_2S$ leicht. — Gelbweißer amorpher Nd. — Gef. 59.91 % Pt, 8.82 N, 10.48 Cl (ber. 59.91, 8.60, 10.91). KLASON (I, 30; II, 29).

15. *Dirhodano-Verbindung.* $[M(SCN)_2]$. 15[a]. *Allein.* — 1. Man konz. ein Gemisch der Lsgg. von trans-$[M(NO_3)_2]$ und von KSCN und trocknet bei 100°. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) No. 9, 18). — 2. Man erhitzt eine gemischte wss. Lsg. von 1.6 T. trans-$[MCl_2]$ und 1 T. geschm. KSCN bis fast zum Sieden, versetzt mit dem gleichen Vol. h. A., filtriert und läßt erkalten. BUCKTON (*J. Chem. Soc.* 7, (1854) 36; *Ann.* 92, (1854) 287). So leicht darzustellen. CLEVE. — 3. Man versetzt k. gesättigte $K_2Pt(SCN)_6$-Lsg. mit $(NH_4)_2CO_3$ oder verd. NH_3, wonach die Fl. bald gelb wird, läßt einige Stunden stehen, wäscht mit k. W. und krist. aus A. um. Die Mutterlauge enthält K_2SO_4, NH_4CN, NH_4SCN und KSCN. BUCKTON. Bei der Einw. von $(NH_4)_2CO_3$ auf $(NH_4)_2Pt(SCN)_6$ entsteht nicht das obige, sondern ein mit demselben isomeres Prod. von glänzend gelben kleinen Prismen mit 57.51 % Pt. Die Lsg. dieses Salzes wird durch Erhitzen leicht zers. unter B. eines gelblichen amorphen Nd. HCl löst beim Erwärmen zu einer gelben Lsg., die bald einen gelblichroten Nd. abscheidet. Aus der Lsg. in Königswasser bilden sich keine Kristalle von trans-$[Pt(NH_3)_2X_4]$, sondern orangefarbige rhombische Schuppen und anscheinend verschiedene andere Prodd. Die Annahme, daß die Verb. (eine Verb. des Typus cis-$[Pt(NH_3)_2X_2]$ ist sie bestimmt nicht) die Formel $Pt(SCN)_2,2Pt[(NH_3)_2SCN]_2$ [?] habe, erwies sich als irrig. [Näheres im Original.] Eine Erklärung für die Isomerie mit der in diesem Abschnitt behandelten Verb. konnte nicht gegeben werden. CLEVE. — 4. Wie bei (3), aber unter Benutzung von $K_2Pt(SCN)_4$. In diesem Falle bildet sich kein K_2SO_4. BUCKTON. — Nach (1) goldgelbe dünne glänzende bisweilen irisierende hexagonale Blätter, rhombische Schuppen oder flache Prismen. CLEVE. Nach (2), (3) oder (4) gelbe rhombische Prismen. Schm. bei 100° bis 110° zu einer granatroten Flüssigkeit. BUCKTON. Sll. in h. W.; krist. aus der Lsg. beim Erkalten. Wird beim Kochen der Lsg. schwerer als cis-$[M(SCN)_2]$, CLEVE, unter Abscheidung eines gelben unl. Nd. und Freiwerden von NH_3, BUCKTON, zers. HCl fällt das trans-$[MCl_2]$ nicht aus der Lsg. der Verb., doch wird es beim Kochen mit Königswasser gebildet. Eine Doppel-Verb. mit K läßt sich durch Lösen der Verb. in KSCN nicht erhalten, wohl aber eine Verb. mit Hg bei entsprechender Behandlung. $AgNO_3$ gibt mit der wss. Lsg. $4AgSCN,[M(SCN)_2]$ [s. dieses], CLEVE; Ag-Salze liefern einen gelben voluminösen Niederschlag. BUCKTON.

			CLEVE.	BUCKTON.
Pt	197.88	56.88*)	56.44	56.74
H	6.00	1.74		1.81
S	64.00	18.40*)	18.59	18.55
C	24.00	6.89		6.69
N	56.00	16.09		15.89
$[Pt(NH_3)_2(SCN)_2]$	347.88	100.00		99.68

*) Diese Zahlen sind von CLEVE ber., die übrigen von BUCKTON. Auf welche Darst. die Analysen sich beziehen, ist aus dem Original nicht zu ersehen.

15[b]. *Mit Silberrhodanid.* $4AgSCN,[M(SCN)_2]$. — Es handelt sich möglicher Weise auch um ein Gemisch von $2AgSCN,[M(SCN)_2]$ mit AgSCN. — Man gibt $AgNO_3$ zu w. $[M(SCN)_2]$-Lsg. — Schmutzig weißes Pulver. — Gef. 19.80 % Ag, 42.40 Pt (ber. 19.56, 42.69). CLEVE (*a. a. O.*, 19).

c) Cis-Verbindungen. Bzw. Platosemidiammine. — *Uebersicht*:

1. *Allgemeines.* — Die mit den trans-Verbb. isomeren Verbb. dieser Reihe werden unmittel- oder mittelbar aus cis-$[MCl_2]$ dargestellt. $[MJ_2]$, $[MCl_2]$ und $[MBr_2]$ nehmen beim Kochen mit NH_3 2 Mol. NH_3 auf und liefern $[Pt(NH_3)_4]$-Salze. CLEVE. Durch oxydierende Einw. gehen die Salze in cis-$[Pt(NH_3)_2X_4]$ über, besonders hat auch Na_2PtCl_6 diese Wirkung. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, *6. Aufl.*, III, 1090). Andere Rkk. s. besonders bei $[M(NO_3)_2]$ und $[MCl_2]$.

2. *Dihydroxo-Verbindung.* $[M(OH)_2]$. — Nach CLEVE *Platosemidiamminhydroxyd.* — Darst. wie bei der trans-Verb. [S. 524]. W. ODLING (*Chem. N.* **21**, (1870) 291; *Proc. Roy. Inst.* **6**, (1872) 176); P. KLASON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] **28**, (1902) No. 6, 29; *J. prakt. Chem.* [2] **67**, (1903) 27). — Oxydiert sich beim Konz. der Lsg., auch bei gewöhnlicher Temp. KLASON. Weniger alkal. als die trans-Verb. Sonst im allgemeinen gleiche Eigenschaften. ODLING.

3. *Dinitrito-Verbindung.* $[M(NO_2)_2]$. — Nach CLEVE *Platosemidiamminnitrit.* — 1. Darst. wie bei der trans-Verb. nach (3) oder (4) [S. 524]. Trocknen bei 100°. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) No. 9, 47). Die so (aus der Cl-Verb.) erhaltenen Prodd. sind stets etwas chlorhaltig. Zur Reinigung müssen sie wiederholt aus sd. W. unter Zusatz von ein wenig $NaNO_2$ umkrist. werden. L. RAMBERG (*Z. anorg. Chem.* **83**, (1913) 38 [I]). — 2. Man versetzt eine Lsg. von 1.52 g (= $^1/_{400}$ Mol.) $(Na.CO_2.CH_2.S.C_2H_5)_2Pt(NO_2)_2$, in 5 ccm W. mit 1.40 ccm 3.92 n.NH_3 ($^{2 \cdot 2}/_{400}$ Mol.) und saugt nach 2 Tagen ab. L. RAMBERG (*Ber.* **46**, (1913) 2359 [II]). — Aus der sd. Lsg. weißgelbe Prismen. CLEVE. Die völlig reine Verb. ist farblos; nur wenn eine größere Menge der feinen Nädelchen zu einem Kuchen zusammengepreßt wird, läßt sich eine blaßgelbe Farbe wahrnehmen. Das noch chlorhaltige Prod. ist deutlich gelb. RAMBERG (I). Nach (2) fast farblose lange Kristallnadeln. RAMBERG (II). Detoniert beim Erhitzen unter Hinterlassung eines sehr voluminösen Pulvers. Swl. in k. W., CLEVE, bei 25° 0.88 g in 1 l. RAMBERG (I; II). Das chlorhaltige Prod. zeigt eine viel größere Löslichkeit. RAMBERG (I). HNO_3 zers. beim Erwärmen unter Entw. roter Dämpfe. Beim Abdampfen hinterläßt die Lsg. einen dicken Sirup ohne Kristalle. SO_2 färbt die sd. Lsg. zuerst bräunlich und bildet dann einen gelbbraunen Nd., der sich später mit gelber Farbe löst. Bei weiterem Einleiten von SO_2 wird die Fl. schön nickelgrün. Nach dem Einengen auf dem Wasserbade scheidet sie dann auf Zusatz von A. einen olivengrünen plastischen Körper aus, der nach dem Wiederauflösen in W., Fällen durch A., Auflösen in W. und Verdunsten ein grünes Gummi hinterläßt, das nach dem Trocknen bei 100° 53.25% Pt und 14.25 Cl enthält. Die grüne wss. Lg. des Gummis reagiert sauer, treibt CO_2 aus Na_2CO_3 aus und wird durch $Ba(OH)_2$ gefällt. HCl entwickelt aus dieser Lsg. kein SO_2. Königswasser liefert beim Kochen unter heftiger Einw. $(NH_4)_2PtCl_6$. Vielleicht ist daher der Körper ein Ammoniumplatinsulfit. Br und Cl bilden cis-$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Br_2]$ und -$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2]$. HCl greift in der Kälte kaum an; gibt in der Hitze eine grüne Lsg., die rote Dämpfe entwickelt und einen gelben Nd. von mkr. hexagonalen Schuppen absetzt. CLEVE.

			nach	CLEVE. (1)	RAMBERG. (2)
Pt	198	61.09		61.22	60.81
6H	6	1.85		2.19	
4N	56	17.29		16.58	17.68
4O	64	19.77			
$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$	324	100.00			

Gleich der eben beschriebenen Verb. scheint nach CLEVE (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1870**, 784) das Platonitrit-Ammoniak von LANG (*J. prakt. Chem.* **83**, (1861) 423; *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 5, No. 5, 8), das die gleiche Rohformel hat, zu sein. — Es wird auf folgende Weisen erhalten: — 1. Bei Einw. von wss. NH_3 auf Kaliumplatonitrit. — 2. Scheint sich zu bilden beim Kochen von $[Pt(NH_3)_4]Pt(NO_2)_4$ mit NH_3. In der Mutterlauge findet sich $[Pt(NH_3)_4](NO_2)_2$. — 3. Durch Kochen von trans-$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$, $Pt(NO_2)_2$ mit NH_3 nach dem Erkalten neben trans-$[M(NO_2)_2]$. — Nach (1) schwach hellgelbe verfilzte feine Nadeln, u. Mk. gestreifte Prismen. Verliert nach dem Trocknen an der Luft nichts bei 100°; bei 250° bis 260° tritt heftige Zers. und Feuererscheinung ein, unter Abscheidung von sehr voluminösem Pt. Völlig neutral. Verd. KOH scheint nicht zu wirken, konz. zers. allmählich unter Entw. von NH_3. Säuren greifen bei gewöhnlicher Temp. sehr träge an. Verd. H_2SO_4 löst beim Erwärmen und scheidet beim Abkühlen das Salz unverändert ab. Konz. H_2SO_4 löst nach einiger Zeit in der Kälte, HCl etwas leichter als H_2SO_4. H_2S ist ohne Wrkg. K_2PtCl_4 fällt aus der h. wss. Lsg. kein $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$; nach längerem Kochen nimmt die Lsg. zwar eine grünliche Farbe an, bleibt aber völlig klar, und setzt beim Erkalten das anscheinend unveränderte Salz ab. Aehnlich verhält sich $HgNO_3$. LANG.

4. *Dinitrato-Verbindung.* $[M(NO_3)_2]$. — Nach CLEVE *Platosemidiamminnitrat.* — Durch Verdunsten der aus $[MCl_2]$ und $AgNO_3$ erhaltenen blaßgelben Lsg. Trocknen bei 100°. — Schmutzig weiße, zu Krusten vereinigte rhombische Blättchen oder Nadeln. Untersalpetersäure färbt die Lsg. dunkelblau und fällt einen schweren weißen kristallinischen Nd. (kurze vier- oder sechsseitige Prismen mit schiefen Endflächen), dessen Lsg. in sd. W. beim Erkalten lange Nadeln von cis-$[M(NO_2)_2]$ liefert. Cl erzeugt cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ (gef. 52.92% Pt, 37.42 Cl; ber. 52.95, 37.96). $FeCl_3$ gibt ein Gemenge von cis-$[MCl_2]$ und cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$. Na_2PtCl_6 färbt die Lsg. dunkelbraun und setzt bald gelbe rhombische Schuppen ab, wahrscheinlich von cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$, mit einem dunkeln Körper vermischt. HClO bildet cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$. Na_2HPO_4 fällt einen schmutzig weißen oder bläulichen Nd. K_2CrO_4 und $K_2Cr_2O_7$ liefern einen braunen kristallinischen Nd. $K_4Fe(CN)_6$ fällt schmutziggrün amorph; $K_3Fe(CN)_6$ färbt die Lsg. intensiv blutrot und fällt bräunlich amorph. — Gef. 55.59% Pt, 15.80 N (ber. 55.60, 15.74). P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) No. 9, 46).

5. *Sulfito-Verbindung. Mit Sulfiten. α) Mit Ammoniumsulfit.* $2(NH_4)_2SO_3$, $[M(SO_3)]$. — Nach CLEVE *Ammoniumplatosemidiamminsulfit.* — Man löst cis-$[MCl_2]$ (leicht) in überschüssigem wss. $(NH_4)_2SO_3$, fällt mit A., reinigt die weiße Kristallmasse, zu der das zuerst abgeschiedene Oel bald erstarrt, durch wiederholtes Lösen in W. und Fällen mit A. und trocknet bei 100°. — Farblose kleine vierseitige Nadeln, sll. in W. Ba- und Ag-Salze fällen Verbb., die Ba und Ag statt NH_4 enthalten. $CoCl_2$ gibt erst auf Zusatz von A. einen rosenroten käsigen Nd. Er ist ll. in W. Die Lsg. hinterläßt beim Verdampfen die Verb. als durchsichtiges rosenrotes Gummi. CLEVE (*a. a. O.*, 51).

			CLEVE.	
$6NH_3,H_4,O_9$	250	45.97		
Pt	198	36.38	37.01	37.19
3S	96	17.65	18.48	18.01
$2(NH_4)_2SO_3,[Pt(NH_3)_2(SO_3)]$	544	100.00		

β) Mit Natriumsulfit. $Na_2SO_3,[M(SO_3)],4H_2O$. — Wird bisweilen bei der Darst. der Trans-Verb. erhalten. — Seidenglänzende Nadeln, die durch Auslesen von der Trans-Verb. getrennt werden können. — Gef. 12.04% Na_2O,

38.34 Pt. 12.43 S (ber. 12.23, 38.43, 12.64). W. HABERLAND u. G. HANEKOP (*Ann.* **345**, (1888) 238).

γ) *Mit Baryumsulfit.* $2BaSO_3,[M(SO_3)],H_2O$. — Nach CLEVE *Baryumplatosemidiamminsulfit.* — Aus $BaCl_2$ und $2(NH_4)_2SO_3,[M(SO_3)]$. Man wäscht mit k. W. und trocknet bei 100°. — Gelatinöse, bald feinkörnig werdende Fällung, die in getrocknetem Zustand der Magnesia alba ähnlich ist. — Gef. 35.60% Ba, 25.91 Pt, 12.36 S (ber. 35.87, 25.99, 12.57).

δ) *Mit Silbersulfit.* $2Ag_2SO_3,[M(SO_3)]$. — Nach CLEVE *Silberplatosemidiamminsulfit.* — Aus $2(NH_4)_2SO_3,[M(SO_3)]$ und $AgNO_3$. Man trocknet bei 100°. — Weißer käsiger Nd. CLEVE (*a. a. O.*, 51).

			CLEVE.		
4Ag	432	47.79	46.81	} 71.43	48.44
Pt	198	21.89			21.88
$2NH_3,O_9$	174	19.80			
3S	96	10.62	10.93		
$2Ag_2SO_3,[Pt(NH_3)_2(SO_3)]$	904	100.00			

6. *Sulfato-Verbindung.* $[M(SO_4)]$. — Nach CLEVE *Platosemidiamminsulfat.* — Das durch Kochen von $[MCl_2]$ mit Ag_2SO_4 erhaltene Filtrat liefert beim Stehen an einem w. Orte gelbliche harte Kristallkrusten, die durch sd. W., worin sie swl. sind, von einer geringen Menge eines purpurfarbenen Körpers zu befreien sind, und die bei 100° getrocknet werden. CLEVE (*a. a. O.*, 48).

			CLEVE.	
Pt	198	60.35	59.78	59.92
$2NH_3$	34	10.37		
S	32	9.76	10.10	
4O	64	19.52		
$[Pt(NH_3)_2(SO_4)]$	328	100.00		

7. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. — *Peyrone's Chlorid.* Nach CLEVE *Platosemidiamminchlorid.* Nach KLASON *α-Platodiammoniakchlorür.* — Die Unters. der elektrischen Leitfähigkeit [s. unten] zeigt, daß eine undissoziierte Verb. vorliegt. A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 49); A. WERNER u. CH. HERTY (*Z. physik. Chem.* **38**, (1901) 348). — 1. Man fällt cis-$[M(NO_3)_2]$ oder -$[M(SO_4)]$ mit HCl oder einem l. Alkalichlorid. CLEVE (*a. a. O.*, 42). — 2. Man löst $PtCl_2,[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ oder trans-$[MCl_2]$ in wss. NH_3 bei geringer Hitze. W. ODLING (*Chem. N.* **21**, (1870) 291; *Proc. Roy. Inst.* **6** (1872) 176). — 3. Man verfährt wie bei Darst. (2) von $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, löst den durch NH_3 erhaltenen Nd. in sd. HCl, läßt erkalten, wäscht mit W. frei von $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ und krist. zweimal aus h. HCl um. PEYRONE (*Ann.* **51**, (1845) 1 [I]). — 4. Man löst durch Erhitzen von H_2PtCl_6 dargestelltes $PtCl_2$ in HCl, neutralisiert mit $(NH_4)_2CO_3$, erhitzt unter Zusatz von noch viel $(NH_4)_2CO_3$ zum Kochen, wobei die anfangs granatrote Lsg. allmählich strohgelb wird und nach einiger Zeit einen schmutzig grünen Körper absetzt, filtriert, läßt erkalten, filtriert schnell ab, da das Prod. sich sonst wieder lösen würde, und befreit durch Umkristallisieren aus sd. W. von schmutzig grünen Beimengungen. PEYRONE. — 5. Man gießt bei etwa 13° KOH in Anteilen zu einer Lsg. von $PtCl_2$, die mit $(NH_4)_2CO_3$ neutralisiert ist. PEYRONE (*Ann.* **61**, (1847) 180 [II]). — 6. Die braune Lsg. von $PtCl_2$ in k. HCl färbt sich bei Zusatz von NH_3 bald gelb und scheidet einen grünlich-gelben Nd. ab, der nach dem Trennen von der Fl. und Kochen mit W. in unl. grünes $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ und in eine Lsg. zerfällt, aus der sich beim Erkalten die Verb. absetzt. CLEVE. — 7. Wird aus $(NH_4)_2PtCl_4$ nach mehrtägigem Erhitzen mit 25 T. W. im geschlossenen Rohre auf etwa 140° beim Erkalten in nicht geringer Menge abgeschieden. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 363).

— 8. Man versetzt die filtrierte Lsg. von 20 g $(NH_4)_2PtCl_4$ in 100 ccm k. W. mit 50 ccm 5 n.NH_3, läßt 12 bis 18 Stunden in bedeckter Flasche in Eiswasser stehen, wäscht das Gemisch von cis-$[MCl_2]$ und wenig $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ mit Eiswasser, bis die Wasch-Fl. mit K_2PtCl_4 kein $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ mehr abscheidet, dann auf dem Filter mit sd. W., wobei sich cis-$[MCl_2]$ löst und 0.9 bis 1 g $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ zurückbleibt, versetzt die gelbe Lsg. mit $^1/_3$ Vol. halbkonz. HCl, filtriert nach 24 Stunden, wäscht mit Eiswasser und dann mit A. säurefrei und trocknet an der Luft. Ausbeute 10.7 g. Wird das Filtrat eingedunstet und auf $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ verarbeitet, so hat man im ganzen nur einen Verlust von 7 % g $(NH_4)_2PtCl_4$. S. M. Jörgensen (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 181). — 9. Nach dem Erhitzen von $(NH_4)_2PtCl_6$ mit etwas überschüssigem $(NH_4)_2C_2O_4$ in wss. Lsg. scheidet sich beim Abkühlen ein gelber Nd. ab, der sich nach dem Umkristallisieren aus W., wobei etwas metallisches Pt zurückbleibt, als die Verb. erweist. Zur Darst. löst man 101 g $(NH_4)_2PtCl_6$ mit W. und 33.4 g $(NH_4)_2C_2O_4$ im Kolben auf dem Wasserbade, läßt erkalten, filtriert, bringt das Filtrat, das nun nach der Berechnung 82 g $(NH_4)_2PtCl_4$ enthält, auf 425 ccm, versetzt mit 212 ccm 5 n.NH_3, läßt 48 Stunden bei 0° stehen und krist. aus sd. 4 %ig. HCl um. Ausbeute 51.3 g = 75.2 %. E. Biilmann u. A. C. Andersen (*Ber.* **36**, (1903) 1570). — 10. Man versetzt die Lsg. von K_2PtCl_4 in der 10-fachen Menge W. mit der ber. Menge von titriertem NH_3, läßt (ohne zu erwärmen!) im verschlossenen Kolben stehen, wobei sich nach einiger Zeit ein gelber Nd. zeigt, der allmählich von einem dunkleren Nd. untermischt wird, bis die gesamte Fällung nach beendigter Rk. (etwa nach einem Tage) schmutzig grün geworden ist, filtriert und erwärmt das schwach gelbe Filtrat mit HCl, wobei es goldgelb wird und dann beim Erkalten einen Teil der Verb., der vorher wahrscheinlich als Base gelöst war, abscheidet. Auch den schmutzig grünen Nd. erwärmt man mit viel verd. HCl, bis er sich bei einer bestimmten Temp. plötzlich zu einer rein gelben Fl. löst, aus der sich beim Erkalten die Hauptmenge der Verb. abscheidet. Gute Ausbeute. F. Hoffmann (*Hydroxylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg* **1889**, 9). Nach dem Versetzen von K_2PtCl_4-Lsg. mit 2 Mol. NH_3 bleibt nach Beendigung der Rk. bei gewöhnlicher Temp. unverändertes Salz in der Lsg., trotzdem sich in dem Prod. nicht unbeträchtliche Mengen von $[Pt(NH_3)X_2]_2$-Verbb. vorfinden. Um das gesamte K_2PtCl_4 anzugreifen, sind 8 % NH_3 mehr als ber. nötig. Dies hängt (außer von der B. von etwas $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$) hauptsächlich davon ab, daß nicht nur die reinen Chloride der Amminbasen, sondern auch (und in beträchtlicher Menge) Verbb. entstehen, in denen Cl teilweise durch OH ersetzt ist (im ganzen Nd. etwa 20 %). Daher tritt beim Behandeln des mißfarbenen Nd. in größerer Menge mit HCl eine fühlbare Wärmeentw. ein, die M. wird gelb, und das OH durch Cl ersetzt. Bei dieser Behandlung mit HCl löst sich beträchtlich viel $[Pt(NH_3)Cl_2]_2$ als salzsaure Verb. Man erhält so etwa 70 % des Pt als cis-$[MCl_2]$, 5 % als grünes $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$, 5 % als $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ und 15 % als $[Pt(NH_3)Cl_2]_2$. Bei dieser Darst. setzen sich an den Wänden des Becherglases kleine weißgraue anscheinend amorphe Kügelchen ab, die in wss. Lsg. völlig in cis-$[MCl_2]$ übergehen und vielleicht das „Platoanamminchlorür, $(NH_3)_2 \equiv PtCl_2$," [das nach der Theorie von Klason mögliche dritte Isomere, s. S. 523] darstellen. P. Klason (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 6, 24 [I]; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 23 [II]). — 11. Man versetzt die lauwarme Lsg. von 41 g K_2PtCl_4 (0.100 Mol.) und 27 g NH_4Cl (0.5 Mol.) in 200 ccm W. mit 54.4 ccm 3.75 n.NH_3 (0.204 Mol.), läßt 3 Tage bei Zimmer-Temp. stehen, saugt scharf ab, wäscht sorgfältig mit k. W. und trocknet an der Luft. Ausbeute 27.1 g = 90 % der ber. Menge; etwas höher, wenn man das Gemisch während des letzten Tages bei 0° stehen läßt. Der grüngelbe Nd. (gef. 65.03 % Pt, 9.37 N, 23.58 Cl; ber. 65.02, 9.33, 23.62) enthält etwa 85 % cis-$[MCl_2]$, 11 % $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ und 4 % $[Pt(NH_3)_3Cl]_2PtCl_4$. Danach stellt sich die Ausbeute an cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ auf etwa 77 % (nach Klason etwa 70, nach Jörgensen 67, nach Biilmann u. Andersen 78 %). L. Ramberg (*Z. anorg. Chem.* 83, (1913) 34). — 12. Aus k. wss. Lsg. von $[Pt(NH_3)Cl_3]K$ durch Zusatz von 1 Mol. NH_3. P. Klason (*Ark. Kem. Min.* 1, (1904) 185; *Ber.* 37, (1904) 1355 [III]). — 13. Man zers. $CuCl_2,PtCl_2,4NH_3$ unvollständig durch H_2S (die Rk. erfolgt nach

$CuCl_2,PtCl_2,4NH_3 + H_2S = CuS + 2NH_3 + (NH_4)_2PtCl_4$), erwärmt das alkal. Filtrat, wobei sich wenig eines sehr feinkörnigen schwarzen Körpers abscheidet, dampft die jetzt gelbe Fl. ab und läßt erkalten. THOMSEN (*Danske Vidensk. Selsk. Skr.* 1867, 229). Der schwarze Körper enthält N, H, Cl und etwa 72% Pt, explodiert schwach beim Erhitzen und ist in konz. HCl mit brauner Farbe löslich. THOMSEN. Später reduziert THOMSEN (*Privatmitteilung, ds. Handb.*, 6. *Aufl.*, III, 1115) H_2PtCl_6 mit Cu_2O zu $2CuCl_2,PtCl_2$, fällt aus der Lsg. Cu fast völlig durch vorsichtig zugesetztes $(NH_4)_2CO_3$ und scheidet die Verb. aus dem Filtrat durch NH_3 ab. — 14. Wird bei der Darst. von „Diplatosemidiamminchlorid", $Pt_2(NH_3)_4Cl_2$, [s. dieses bei den Platiaken unbekannter Natur] erhalten H. u. A. EULER (*Ber.* **37**, (1904) 2393). — 15. Aus den überschüssiges $PtCl_4$ enthaltenden Lsgg. von der Darst. von Hydroxylaminchlorhydrat, aus denen NH_4Cl durch $PtCl_4$ abgeschieden ist, setzt sich beim Eindampfen neben $(NH_4)_2PtCl_6$ bisweilen (aber seltener als $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$) die Verb. ab. W. LOSSEN (*Ann.* **160**, (1871) 248).

Kleine schiefe Prismen, deren besser entwickelte Kante mit der Hauptebene des Nicols einen Auslöschungswinkel von etwa 25° bildet. A. COSSA (*Ber.* **23**, (1890) 2504). [Angabe nach welcher Darst. fehlt.] Nach (2) gewöhnlich verfilzte längliche Nadeln. ODLING. Nach (3) zuerst gelbes Pulver, dann kleine gelbe Kristalle. Nach (4) gelbes Kristallpulver. PEYRONE (I). Nach (10) gelbe Blättchen. HOFFMANN. Nach (14) gelbe zugespitzte Nadelbüschel. H. u. A. EULER. Nach (15) dunkelgelbe mkr. Nadeln. LOSSEN. — Wird bei 270° zers. unter Entw. von NH_4Cl und HCl. PEYRONE (I, 9). — L. in W., ODLING, ohne Veränderung, PEYRONE (I) [diese und die unten folgenden Angaben PEYRONE's beziehen sich auf das nach (3) dargestellte Prod.], 1 T. in 33 T. sd. W., PEYRONE (II), in 26 T. sd. W., 387 T. W. von 0°, CLEVE, 390 T. W. von gewöhnlicher Temp. KLASON (III). Die Leitfähigkeit der schnell hergestellten verd. Lsg. ($v = 1000$ l) beträgt 1.17, ist also praktisch Null. Mit der Zeit aber bewirkt das W. eine Ionisierung, sodaß man a Minuten nach der ersten Messung erhält:

a	2	4	10	15	30	180
μ	1.81	2.41	2.61	4.33	11.03	21.87

Der Schlußwert ändert sich beim weiteren Stehen nicht mehr. Es handelt sich um einen Gleichgewichtswert, der von der Menge des W. abhängig ist. WERNER u. MIOLATI. Elektrische Leitfähigkeit μ bei 25° und der Verd. $v = 1000$ und ihre Veränderung mit der Zeit (nach a Minuten) nach E. PETERSEN bei S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1889) 134):

a	0	15	25	45	90
μ	5.4	8.6	9.2	12.8	20.8

— Geht bei 100° in wss. Lsg. sehr langsam, schneller bei höherer Temp. in die Trans-Verb. über. KLASON (I; II, 26). — Nimmt beim Kochen mit NH_3 2 Mol. davon auf und wird zu $[Pt(NH_3)_4]Cl_2,H_2O$. Beim Kochen mit NaOH erhält man $Pt_2(NH_3)_4(OH)_2,H_2O$ [s. bei den Platiaken unbekannter Natur]. CLEVE. Ueber die Abgabe des NH_3 bei der Dest. mit NaOH im Vergleich zu andern Platiaken s. RAMBERG (*Ber.* **46**, (1913) 2362). $(NH_4)_2CO_3$ löst vollständig zu $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, dessen äußere Eigenschaften jedoch von denen der Verb. REISET's sehr abweichen. Wss. K_2CO_3 löst schwierig, aber unverändert. — HNO_3 verwandelt ohne Abscheidung von Pt in citronengelbe kleine durchsichtige regelmäßige, 51.37% Pt enthaltende Oktaeder, ll. in W., etwas weniger in A., und in einen nicht kristallisierenden, äußerst leicht in W. und A. l. Sirup, der mit $FeCl_3$, $HgCl_2$ und $PtCl_4$ kristallisierbare Verbb. erzeugt. PEYRONE (I). Beim Leiten von SO_2 durch die sd. Lsg. bildet sich cis-$[M(HSO_3)Cl]$. Na_2SO_3 erzeugt beim Kochen $3Na_2SO_3,PtSO_3,1^1/_2H_2O$. CLEVE. Verd. H_2SO_4 löst unverändert; konz. k. wirkt nicht ein, konz. h. entwickelt HCl und SO_2 und hinterläßt ein gelbbraunes Prod., das sd. W. zers. HCl löst unverändert. PEYRONE (I). Cl oder Königswasser bildet hexagonale

oder rhombische Schuppen von cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$. Ueberschüssiges KCN entwickelt NH_3 und bildet $K_2Pt(CN)_4$. CLEVE. Ag-Salze zers. unter B. von AgCl, PEYRONE (I), und B. der entsprechenden cis-$[MX_2]$-Verbb. Beim Versetzen von 1 Mol. der Verb. mit 1 Mol. $AgNO_3$ erhält man ein Filtrat, das ein Gemenge von unzers. cis-$[MCl_2]$ und von cis-$[M(NO_3)_2]$ enthält. CLEVE. Mercaptan führt aus wss. Lsg. etwa 75% der Verb. primär in $[MCl(SC_2H_5)]$ über. [Einzelheiten im Original.] KLASON (I; II).

				PEYRONE (3). (Mittel).		PEYRONE.
Pt	198	65.36		64.94		65.17
2N	28	9.24		9.00		
6H	6	1.98	2.19	2.26	2.16	2.17
2Cl	71	23.42		23.94		23.32
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	303	100.00		100.08		

	BILMANN u. ANDERSEN. (9)	HOFFMANN. (10)		KLASON. (12)	H. u. A. EULER. (14)	LOSSEN. (15)	CLEVE.
Pt	64.36	65.3	65.2	65.06	64.5	64.96	64.85
2N						9.79	9.41
6H						1.53	2.12
2Cl	23.41						23.61
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$							99.99

8. *Hydrosulfitochloro-Verbindung.* $[M(HSO_3)Cl]$. — Nach CLEVE *Platosemidiamminchlorosulfit.* — Man leitet SO_2 mehrere Stunden in die Lsgg. von — 1. cis-$[MCl_2]$ oder — 2. cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$, läßt auf dem Wasserbade verdunsten und trocknet bei 100°. — Farblose dünne flache Prismen oder Schuppen. Ll. in W. Königswasser verwandelt in gelbe hexagonale Schuppen von cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) No. 9, 49).

			CLEVE. (1)	(2)
Pt	198	56.80	56.41	56.53
$N_2H_7O_3$	83	23.84		
S	32	9.18	9.02	9.18
Cl	35.5	10.18	11.40	10.05
$[Pt(NH_3)_2(HSO_3)Cl]$	338.5	100.00		

9. *Ammoniumsulfitochloro-Verbindung.* 9[a]. *Mit Ammoniumsulfit.* $(NH_4)_2SO_3$, $[M(NH_4SO_3)Cl], \frac{1}{2}H_2O$. — Beim Kochen von $(NH_4)_2SO_3$ mit überschüssigem cis-$[MCl_2]$. — Weiße fettglänzende Nadeln. PEYRONE (*Ann.* **61**, (1847) 180).

9[b]. *Mit der Sulfito-Verbindung und mit Ammoniumsulfit.* $(NH_4)_2SO_3$, $[M(SO_3)],[M(NH_4SO_3)Cl],2H_2O$. — Nach CLEVE *Platosemidiamminchloroammoniosulfit.* — Man kocht überschüssiges cis-$[MCl_2]$ mit einer Lsg. von cis-$[M(SO_3)],2(NH_4)_2SO_3$. Nachdem beim Erkalten der Ueberschuß von cis-$[MCl_2]$ auskrist. ist, scheidet A. aus dem Filtrat ein schweres, bald kristallinisch erstarrendes Oel ab, das man in Wasser löst, mit A. fällt und bei 100° trocknet. — Farblose voluminöse ll. Nadeln. — Gef. 47.39% Pt, 11.44 S, 4.92 Cl (ber. 47.72, 11.58, 4.28). CLEVE (*a. a. O.*, 50).

10. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2]$. — Nach CLEVE *Platosemidiamminbromid.* — Wie die trans-Verb. Man trocknet bei 100°. — Bei konz. Lsgg. füllt sich die Fl. bald mit goldgelben glänzenden Nadeln, die sich auf dem Filter schnell in flache ziegelrote mkr. Nadeln verwandeln. Aus der sd. Lsg. der roten Nadeln scheidet sich wieder das goldgelbe Salz ab. Ll. in

NH_3 zu [$Pt(NH_3)_4$]Br_2. Vereinigt sich leicht mit Br zu cis-[$Pt(NH_3)_2Br_4$]. — Gef. 50.41 % Pt, 40.74 Br (ber. 50.49, 40.83). CLEVE (*a. a. O.*, 44).

11. *Dijodo-Verbindung.* [MJ_2]. — Nach CLEVE *Platosemidiamminjodid.* — Durch Vermischen konz. Lsgg. von KJ und cis-[$M(NO_3)_2$]. Man trocknet bei 100°. — Die Fl. erstarrt bald zu gelben feinen mkr. Kristallen. Schwierig l. in sd. W. NH_3 liefert [$Pt(NH_3)_4$]J_2. H. Königswasser gibt Joddämpfe und beim Erkalten der Lsg. mkr. rhombische dem cis-[$Pt(NH_3)_2Cl_4$] ähnliche Schuppen. J erzeugt das Perjodid [$MJ_4.J_2$]. [S. dieses bei den Diamminplatinisalzen.] — Gef. 40.12 % Pt, 51.50 J (ber. 40.73, 52.27). CLEVE (*a. a. O.*, 44).

12. *Oxalato-Verbindung.* [$M(C_2O_4)$]. — Nach CLEVE *Platosemidiamminoxalat.* — α) *Wasserfrei.* — 1. Man gibt in Lsgg. Oxalsäure zu cis-[$M(NO_3)_2$]. CLEVE (*a. a. O.*, 49). — 2. Durch Einw. von k. NH_3 auf helles [α] oder dunkles [β] $CaPt(C_2O_4)_2$. [Näheres bei [$Pt(NH_3)_4$]$Pt(C_2O_4)_2,H_2O$]. H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **45**, (1888) 126). — 3. Aus β). CLEVE. — Nach (1) weißes oder schwach gelbes Pulver von mkr. Nadeln. CLEVE. Nach (2) hellgelbe glitzernde äußerst kleine Nadeln. HCl verwandelt in cis-[MCl_2]. SÖDERBAUM. — Gef. H_2O-Gehalt s. unter β).

	Berechnet	CLEVE. Gefunden nach (1)	SÖDERBAUM. Gefunden (2, α)	SÖDERBAUM. (2, β)
Pt	61.45	60.96	61.94	61.35
N	8.85		9.15	9.23

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Man gibt in Lsgg. $(NH_4)_2C_2O_4$ zu cis-[$M(NO_3)_2$] und trocknet über H_2SO_4. — Farblose mkr. Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei (gef. 10.20 % H_2O; ber. 10.12). — Gef. 55.21 % Pt, 3.21 H, 6.98 C (ber. 55.60, 2.89, 6.74). CLEVE (*a. a. O.*, 49).

13. *Chloro-Chlorocarbonato-Verbindung.* 2[MCl_2],[$(MCl)_2(CO_3)$].[?] — Man versetzt eine 40° w. Lsg. von 50 g K_2PtCl_4 in 150 g W. mit einem dünnen Brei von 25 g $(NH_4)HCO_3$ in 100 g W., leitet durch die Fl. CO_2, bis die Lsg. indigoblau geworden ist und sich eine ziemliche Menge eines indigoblauen Nd. abgeschieden hat, fügt, ohne zu filtrieren, das vierfache Vol. A. hinzu, verrührt den Nd. (zur Reinigung von beigemengtem K_2PtCl_4 und $(NH_4)HCO_3$) mit W., bringt aufs Filter, süßt mit W. aus, verdrängt das W. durch A. und trocknet an der Luft. — Indigoblau, u. Mk. außerordentlich kleine rundliche Kristalle und Kristallaggregate. Aeußerst wl. in W., unl. in Ae. und A. NH_3 läßt beim Kochen einen geringen bläulichen Rest ungel. Aus der Lsg. wird nach Uebersättigung mit HCl durch K_2PtCl_4 grünes [$Pt(NH_3)_4$]$PtCl_4$ gefällt. HCl greift in der Kälte sehr langsam an, löst beim Kochen unter Entw. von CO_2. Die gelbe Lsg. scheidet beim Abkühlen gelbes cis-[MCl_2] aus. $AgNO_3$ in geringem Ueberschuß liefert beim Digerieren eine gelbe Lsg. von cis-[$M(NO_3)_2$]. — Gef. 65.31 % Pt, 9.23 N, 18.22 Cl (ber. 65.60, 9.40, 17.90). D. SCHOU (*Z. anorg. Chem.* **13**, (1897) 36).

14. *Dicyano-Verbindung.* [$M(CN)_2$]. 14[a]. *Allein.* — Nach CLEVE *Platosemidiammincyanid.* — Man gibt in Lsgg. nicht überschüssiges KCN zu cis-[$M(NO_3)_2$], wobei die Abscheidung der Verb., falls die Lsgg. konz. sind, bald erfolgt, trennt die Kristalle schnell von der Fl. (aus der ein orangefarbiges in KCN ll. und fluoreszierende Nadeln von $K_2Pt(CN)_4$ bildendes Pulver ausfällt) und trocknet über H_2SO_4. — Weiße mit trans-[$M(CN)_2$] und [$Pt(NH_3)_4$]$Pt(CN)_4$ isomere Nadeln. $AgNO_3$-Lsg. liefert AgCN und eine farblose Lsg., aus der durch NH_4Cl zuerst das überschüssige Ag als AgCl und dann gelbe Nadeln von cis-[MCl_2] gefällt werden. — Gef. 69.84 % Pt (ber. 69.70). CLEVE (*a. a. O.*, 45).

14[b]. *Mit Platocyanid.* $Pt(CN)_2$,[$M(CN)_2$],$3H_2O$ (?). — Nach CLEVE *Platosemidiamminplatocyanid.* — Man gibt $K_2Pt(CN)_4$-Lsg. zu cis-[$M(NO_3)_2$] und trocknet den schwefelfarbigen unkristallinischen voluminösen Nd. über H_2SO_4. — Hellgelbes Pulver. Erhitzen zers. unter leichter Detonation. H_2SO_4 entwickelt kein HCN. — Gef. 68.09% Pt, 1.92 H, 7.44 C (ber. 67.33, 2.04, 8.16). CLEVE (*a. a. O.*, 45).

15. *Dirhodano-Verbindung.* [$M(SCN)_2$]. — Nach CLEVE *Platosemidiamminrhodanid.* — Man gibt nicht überschüssiges NH_4SCN zu cis-[$M(NO_3)_2$]-Lsg. und trocknet über H_2SO_4. Bei überschüssigem NH_4SCN wird NH_3 entwickelt und die Fl. dunkelrot gefärbt. Sie liefert beim Verdampfen farblose Nadeln von KNO_3 und eine dunkle, wahrscheinlich $K_2Pt(CN)_4$ enthaltende Fl. — Strohfarbige glänzende flache Prismen. Ll. in w. W. Die Lsg. zersetzt sich bald und läßt ein gelbes oder braunes unkristallinisches Pulver ausfallen. Königswasser liefert beim Erhitzen eine gelbe Lsg., die bald ein gelbes Pulver absetzt, das u. Mk. gelbe Kugeln, Oktaeder mit rhombischen Basen und einige hexagonale Schuppen zeigt und wahrscheinlich ein Gemisch mehrerer Prodd. ist. $AgNO_3$ gibt einen gelben, Ag und Pt enthaltenden Nd. — Gef. 57.31% Pt, 18.63 S (ber. 56.88, 18.40). CLEVE (*a. a. O.*, 46).

16. *Halogenaethylmercaptido-Verbindungen.* 16[a]. *Chloroaethylmercaptido-Verbindung.* [$MCl(SC_2H_5)$]. α) *Allein.* — Nach KLASON *Platosemimercaptidsemidiamminchlorür* (in der ersten Publikation: *Ammoniakplatothioaethylaminchlorür*), $NH_3 : Pt{-NH_3Cl \atop -SC_2H_5}$. — Man leitet trocknes NH_3 in die Lsg. von [$Pt((C_2H_5)_2S)Cl(C_2H_5S)]_2$ in Chloroform, P. KLASON (*Ber.* 28, (1895) 1499 [I]; *Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 6, 26 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 25 [III]), saugt ab, verdunstet rückständiges Chloroform an der Luft bei gewöhnlicher Temp., löst zur Reinigung in wenig W., filtriert, versetzt mit A., fraktioniert und fällt mit Aether. KLASON (I). — Die ersten rein weißen Fraktionen kristallisieren in kleinen sternförmig angeordneten Nadeln. Verliert trocken bei 108° nicht an Gewicht. KLASON (I). Verhält sich chemisch genau wie cis-[MCl_2], „nur daß es einbasisch ist". KLASON (II; III). Aeußerst ll. in W. Die Lsg. trübt sich beim Stehen oder gelinden Erwärmen unter B. amorpher nicht mehr in W. l. Prodd. KLASON (I). Zerfällt in alkoh. Lsg. beim längeren Erhitzen im zugeschm. Rohr auf 100° vollständig in [$Pt(NH_3)_4$]Cl_2 und $Pt(SC_2H_5)_2$. Die konz. wss. Lsg. der Verb. reagiert vollständig neutral, KLASON (II; III), und gibt mit KJ die entsprechende J-Verb. KLASON (I; II; III). Kocht man dann, so schlägt die Farbe unter Entw. von NH_3 in Gelb um. KLASON (I). Nach Verd. hat die wss. Lsg. eine stark alkal. Rk. und gibt dann mit KJ gelbes unl. [$Pt(NH_3)J(SC_2H_5)]_2$. HCl macht keine Spur Mercaptan frei. KLASON (II; III). K_2PtCl_4 bildet Verb. β). KLASON (I; II; III). — Gef. 59.89% Pt, 8.52 N, 9.79 S (ber. 59.91, 8.60, 9.83). KLASON (I).

β) *Mit Platochlorid.* $PtCl_2$,2[$MCl(SC_2H_5)$]. — Nach KLASON *Ammoniakplatothioaethylaminchlorür.* — Aus wss. α) und K_2PtCl_4. — Gelbliche Kristallkörner. — Gef. 63.68% Pt, 15.21 Cl (ber. 63.80, 15.49).

16[b]. *Jodoaethylmercaptido-Verbindung.* [$MJ(SC_2H_5)$]. — Nach KLASON *Platosemimercaptidsemidiamminjodür.* $NH_3 = Pt{-NH_3.J \atop -SC_2H_5}$. — Man versetzt eine konz. wss. Lsg. der Chloro-Verb. mit A. und dann mit KJ. — Weiße besenförmig angeordnete Nadeln. Wird schon bei gewöhnlicher Temp. allmählich gelb und geht in [$Pt(NH_3)J(SC_2H_5)]_2$ über. — Gef. 46.82% Pt, 6.67 Cl (ber. 46.76, 6.72). KLASON (II, 27; III, 26).

d) Verbindungen unbekannter Konfiguration. 1. *Dichloro-Verbindungen.* MCl_2. — [Die Bruttoformel $Pt(NH_3)_2Cl_2$ paßt, außer auf $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ [vgl. dort das rote Isomere] und trans- und cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, auch auf $[Pt(NH_3)_4][Pt(NH_3)Cl_3]_2$, $[Pt(NH_3)_3Cl]_2PtCl_4$ [s. diese beiden] und $[Pt(NH_3)_3Cl][Pt(NH_3)Cl_3]$. Bei den im folgenden beschriebenen Prodd. kommen die letzten drei Salze in Betracht. Doch läßt sich, zumal sicherlich auch Gemenge mitspielten, kaum mehr entscheiden, um welche Verbb. es sich in den einzelnen Fällen handelte. L.]

α-Produkt. — Wenn neutrale $PtCl_2$-Lsg. nicht wie bei Darst. (4) von cis-$[MCl_2]$ [S. 536] auf einmal mit $(NH_4)_2CO_3$ übersättigt, sondern, während sie lebhaft kocht, tropfenweise mit diesem Salz versetzt wird, verändert sich die Farbe nicht. Beim langsamen Erkalten setzt die Lsg. granatrote kleine sechsseitige Tafeln ab. K. W. löst nicht, sd. scheidet sämtliches Pt aus. Bei der Behandlung mit HNO_3 schienen dieselben Prodd. zu entstehen wie aus grünem $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$. Diese Verb. wurde nur einmal erhalten. PEYRONE (*Ann.* 55, (1845) 207).

β-Produkt. — Wenn die bei Bereitung von cis-$[MCl_2]$ erhaltene Mutterlauge mit NH_3 gemischt und gekocht wird, um etwa in der Fl. enthaltenes cis-$[MCl_2]$ in $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ zu verwandeln, und man, nachdem das überschüssige NH_3 verjagt ist, allmählich tropfenweise eine Lsg. von $PtCl_2$ zusetzt, so entsteht kein grünes Salz, die Fl. behält ihre ursprüngliche Farbe, aber beim Erkalten scheiden sich kleine Oktaeder (wahrscheinlich mit quadratischer Basis) aus, von lebhaft roter oder pomeranzengelber Farbe. Diese sind in k. W. nur wl. und lösen sich in etwa 50 T. sd. W. Beim Umkristallisieren bilden sich farnkrautähnliche Büschel und die Farbe wird anfangs pomeranzenrot, dann bernsteingelb, bei wiederholtem Umkristallisieren gelbgrün oder olivengrün. NH_3 löst beim Kochen leicht, ohne daß sich grünes $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ bildet. Die Lsg. ist vollkommen farblos. Beim vorsichtigen Eindampfen setzt sie kleine farblose Nadeln und einen gelben amorphen Körper ab. Mit HNO_3 scheinen dieselben Prodd. zu entstehen wie aus cis-$[MCl_2]$. PEYRONE.

γ-Produkt. — Die Mutterlauge vom α- oder β-Prod. gibt einen Körper, der in W. löslicher ist als das β-Prod., sonst aber damit übereinstimmt. PEYRONE.

			PEYRONE.		
			(α)	(β)	(γ)
Pt	198	65.36	64.99	64.96	64.90
2N	28	9.24			
6H	6	1.98	2.13	2.05	
2Cl	71	23.42	23.48	23.25	23.38
$Pt(NH_3)_2Cl_2$	303	100.00			

2. *Hydroxochloro-Verbindung.* [M(OH)Cl]. — Bildet sich etwas verunreinigt durch $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ wahrscheinlich, wenn man die aus K_2PtCl_4, $NH_2OH.HCl$ und KOH (oder K_2CO_3) erhaltenen Ndd. mit HCl auszieht, filtriert und mit NH_3 fällt. F. HOFFMANN (*Hydroxylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg* 1889, 8).

	Berechnet	HOFFMANN. Gefunden			
Pt	69.2	72.7			
N	10.0		10.9	10.8	
Cl	12.0				13.1

3. *Trithiocarbonato-Verbindung.* $[M(CS_3)]$. 3ª. *Allein.* $[M(CS_3)],H_2O$. — Man schüttelt K_2PtCl_4 mit starkem NH_3 und CS_2 drei Tage lang und trocknet 5 Stunden in der Leere über H_2SO_4. — Rote Prismen von gerader Auslöschung. Nimmt in 4 Tagen in der Leere über H_2SO_4 4.6 % an Gew. ab (ber. für 1 Mol. H_2O 5.07). Verliert NH_3 bei gewöhnlicher Temp. in der Leere nicht. Unl. bei gewöhnlicher Temp. in W., k. NH_3 und NaOH. Beim Erhitzen mit den beiden letzteren färbt sich die Fl. schwach rotgelb. Befeuchten mit verd. NaOH erzeugt auf einer Silbermünze selbst in 10 Minuten keinen Fleck. Wss. Nitroprussidnatrium-Lsg. liefert auch auf Zusatz von verd. NaOH keine Färbung. Methyljodid bringt selbst beim Kochen keinen Mercaptan- oder Methylsulfingeruch hervor. Eine Einlagerung von NH_3 zwischen die Metall-Schwefel-Bindung, wie nach den Formeln für die „Platosammine" und „Semidiammine" anzunehmen wäre, ist danach unmöglich. K. A. HOFMANN (*Z. anorg. Chem.* 14, (1897) 278).

	Berechnet	Hofmann. Gefunden	
Pt	54.93	54.65	55.09
NH_3	9.56	9.07	
C	3.38	3.48	
S	27.04	26.71	
H	2.25	2.35	

3[b]. *Mit der Dichloro - Verbindung.* $[MCl_2],[M(CS_3)]$. — *Bzw. Platinchlorürtrithiocarbonat-Ammoniak.* $Pt_2Cl_2(NH_3)_4S_3C$. *Bzw.* $(NH_3)_2ClPt$-SCSS-$PtCl(NH_3)_2$. — Aus K_2PtCl_4, NH_3 und CS_2 bei kurzer Einw. und starker Abkühlung. — Rote feine Nadeln. — Gef. 11.51 % Cl, 61.45 Pt, 8.71 N, 2.01 H, 2.02 C, 14.04 S (ber. 11.14, 61.23, 8.79, 1.88, 1.88, 15.07). Hofmann (*a. a. O.*, 279).

4. *Dixanthogenato-Verbindung.* $[M(S.CS.OC_2H_5)_2]$. — [Die Einordnung der Verb. an dieser Stelle beruht auf der Anschauung, daß sie entsprechend $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, unter Ersatz der beiden Cl-At. durch die Xanthogensäurereste, zusammengesetzt ist. Danach wäre im Platoxanthogenat, $[Pt(S.CS.OC_2H_5)_2]$ [s. dieses], der Xanthogensäurerest in komplexer Weise an das Pt gebunden, gleichzeitig mit den Thiol- und Thion-S-At., in der vorliegenden Verb. aber nur mit den Thiol-S-At. Wollte man auch bei dieser Verb. wie bei $[Pt(S.CS.O.C_2H_5)_2]$ eine komplexe Bindung des Xanthogensäurerestes annehmen, so müßte man die Verb. unter dem Typus $[PtA_2B_2]X_2$ als inneres Komplexsalz einreihen. L.] — Man gibt zu einer auf gewöhnliche Temp. abgekühlten Lsg. von 1.76 g ($^1/_{200}$ Mol.) trans-$[M(NO_3)_2]$ eine Lsg. von 1.60 g ($^2/_{200}$ Mol.) Kaliumxanthogenat in 10 ccm W., saugt nach einer halben Stunde ab, wäscht mit W. (Ausbeute 2.25 g, ber. 2.36 g), wäscht mit Chloroform, wodurch nur eine winzige Menge einer hellgelben kristallinischen Verb. entfernt wird, und trocknet 3 Tage über H_2SO_4. — Hellgelbes, fast farbloses mikrokristallinisches Pulver. Wird bei zweimonatigem Stehen im Exsikkator über H_2SO_4 oberflächlich gelbbraun unter Verlust von etwas NH_3 (gef. in der Oberflächenschicht 5.30 % N (statt 5.94)). In keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel ohne Zers. l. Eisessig gibt beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Rühren eine gelbe klare Lsg., aus der Platoxanthogenat, $[Pt(S.CS.OC_2H_5)_2]$, [s. dieses] abgeschieden wird. L. Ramberg (*Ber.* **46**, (1913) 1699).

	Berechnet	Ramberg. Gefunden	
Pt	41.39	41.82	
N	5.94		5.71
S	27.20	27.08	

5. *Diaethylthioglykolato-Verbindung.* $[M(CO_2.CH_2.S.C_2H_5)_2]$. 5[a]. *Allein.* — 1. Man kocht trans-$[MJ_2]$ (1 Mol.) mit einer Lsg. von Silberaethylthioglykolat (2 Mol.) und krist. mehrmals aus W. um. Wegen Nebenreaktionen geringe Ausbeute. — 2. Man kocht 2 g der fein gepulverten Verb. 5[b]. einige Minuten mit 15 ccm Eisessig, filtriert, verdampft in der Leere über KOH zur Trockne und krist. mehrmals aus etwa 60° w. W. um. Ein völlig chlorfreies Prod. konnte nicht erhalten werden. — 3. Man versetzt eine Lsg. von 1.13 g ($^1/_{500}$ Mol.) $[Pt(NH_3)_2(H.CO_2.CH_2.S.C_2H_5)_2]SO_4$ in 10 ccm W. mit 38.5 ccm 0.104 n.$Ba(OH)_2$-Lsg. ($^2/_{500}$ Aeq.) in einzelnen Tropfen, filtriert nach einigen Minuten von $BaSO_4$ ab, läßt bis fast zur Trockne verdampfen und krist. aus W. um. — Farblose mkr. Nadeln. Schm. abhängig von der Art des Erhitzens nach (1) und (3) bei 202° bis 203° unter Zers., nach (2) bei 201° bis 202°. Wl. in k. W.; krist. aber aus h. gesättigter Lsg. bei gewöhnlicher Temp. erst aus, wenn das Lösungsmittel fast völlig verdampft ist. Ramberg (*a. a. O.*, 2360, 2361).

	Berechnet	RAMBERG. Gefunden nach (1)		(2)		(3)
Pt	41.75	41.98		41.75	41.41	
N	5.99		6.03			6.02
S	13.72	13.74		13.21	13.75	
(Cl	0.00			0.61		)

5[b]. *Mit der Dichloro-Verbindung und mit Diaethylthioglykolsäure.* $3[MCl_2],[M(CO_2.CH_2.S.C_2H_5)_2],2H.CO_2.CH_2.S.C_2H_5$ (?). — Man schüttelt 3 g trans-$[MCl_2]$ ($^1/_{100}$ Mol.) 3 Stunden bei gewöhnlicher Temp. mit einer Lsg. von 2.40 g Aethylthioglykolsäure ($^2/_{100}$ Mol.) in 18 ccm W., filtriert, läßt verdunsten, nimmt den Kristallkuchen mit lauwarmem W. auf wobei eine kleine Menge gelber Kristalle, wahrscheinlich von $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, ungel. bleibt, und läßt kristallisieren. — Farblose Tafeln von rhombischem Umriß. Sintert beim Erhitzen im Kapillarröhrchen bei etwa 155° unter Gelbfärbung und schm. unscharf bei 185° zu einer sehr viskosen Fl. Zll. in k. W. Kochen mit Eisessig gibt $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (gef. 65.0% Pt, 23.5 Cl; ber. 65.0, 23.6) und ein Filtrat, aus dem Verb. 5[a]. erhalten wird. NaOH spaltet bei der Dest. wenig NH_3 ab. [Zahlen im Original.] RAMBERG (*a. a. O.*, 2359, 2362).

	Berechnet	RAMBERG. Gefunden	
Pt	48.55	48.51	
N	6.97		6.90
Cl	13.23	13.22	
S	7.98	7.99	

6. *Nitratoaethylthioglykolato-Verbindung.* $[M(NO_3)(CO_2.CH_2.S.C_2H_5)]$. — Man versetzt die auf gewöhnliche Temp. abgekühlte Lsg. von 3.53 g cis-$[M(NO_3)_2]$ ($^1/_{100}$ Mol.) in 100 ccm sd. W. mit 1.20 g ($^1/_{100}$ Mol.) Aethylthioglykolsäure in 2 ccm W., wobei sich die Temp. um etwa 5° erhöht, und fällt nach 10 Minuten mit 800 ccm Aceton. Ausbeute 2.20 g statt 4.10 g. [α]. Bei Anwendung der doppelten Menge Aethylthioglykolsäure erhält man die Verb. auch, aber in noch schlechterer Ausbeute und in nicht ganz reinem Zustand. — Bald kristallisierendes Oel; nach dem Umkristallisieren [β] aus k. W. farblose große Prismen. Schm. unter Zers. bei 188° bis 189°. Sll. in k. W. NaOH spaltet aus der Lsg. in wenig W. die Hälfte, bei Ggw. von überschüssiger Aethylthioglykolsäure die gesamte Menge des NH_3 ab. [Zahlen im Original.] Auch Kochen mit konz. Essigsäure spaltet die Hälfte des NH_3 ab unter B. von $[Pt(NH_3)(NO_3)(CO_2.CH_2.S.C_2H_5)]$. [S. dieses bei den inneren Komplexsalzen des Typus $[PtA_2X_2]$.] RAMBERG (*a. a. O.*, 2357).

	Berechnet	RAMBERG. Gefunden	(α)		(β)
Pt	47.56	47.53			
N	10.24			10.38	10.20
S	7.81		7.70		

A[2]. *Aminverbindungen.*

Uebersicht: a) $[Pt(NH_2OH)_2X_2]$, Di-x-dihydroxylaminplatin, S. 545. — b) $[Pt(C_nH_{2n+1}NH_2)_2X_2]$, Di-x-dimonoalkylaminplatin, S. 547. — c) $[Pt((CH_3)_2NH)_2X_2]$, Di-x-didimethylaminplatin, S. 549. — d) $[Pt(C_6H_5NH_2)_2X_2]$, Di-x-dianilinplatin, und Homologe, S. 550. — e) $[Pt(C_nH_{2n}(NH_2)_2)Cl_2]$, Dichloroalkylendiaminplatin, S. 550. — f) $[Pt(C_6H_3.CH_3.(NH_2)_2)Cl_2]$, Dichlorotoluylendiaminplatin, S. 552. — g) $[Pt(C_5H_5N)_2X_2]$, Di-x-dipyridinplatin, S. 552. — h) $[Pt(C_5H_{11}N)_2Cl_2]$, Dichlorodipiperidinplatin, S. 557. — i) $[Pt(C_9H_7N)_2Cl_2]$, Dichlorodichinolinplatin, S. 557. — k) $[Pt(C_nH_{2n+1}CN)_2X_2]$, Di-x-dialkylcyanid- und -carbylaminplatin, S. 557. — l) $[Pt(C_6H_5CN)_2X_2]$, Di-x-diphenylcyanid- und -carbylaminplatin, S. 559. — m) $[Pt(NH_2CH_2COOH)_2X_2]$, Di-x-diamidoessigsäureplatin u. Verbb. der Ester u. des Acetals,

S. 562. — n) $[Pt(CH_3CSNH_2)_2Cl_2]$, Dichlorodithiacetamidplatin, S. 563. — o) $[Pt(CS(NH_2)_2)_2Cl_2]$, Dichlorodithioharnstoffplatin, und Triäthyl-Derivat, S. 563.

a) Di-x-dihydroxylaminplatin. **$[Pt(NH_2OH)_2X_2]$. $Pt(NH_2OH)_2 = M$.** 1. *Oxo-Verbindung.* [MO]. α) *Allein* (?). — S. die Angaben von HOFFMANN bei cis-$[M(OH)_2]$.

β) *Mit Oxohydroxylaminaethylaminplatin.* $2[MO],[Pt(NH_2OH)(C_2H_5NH_2)O]$.(?) — Andere aufstellbare Salzgemischformeln sind alle weniger einfach als die angeführte. — Man löst 6 g trans-$[MCl_2]$ in 300 ccm W., filtriert, fügt 2 Mol. Aethylamin in 33%ig. Lsg. hinzu (5 ccm), nach kurzer Zeit 2 weitere Mol., um β) abzuscheiden, schüttelt mit dem gelblichbraunen schnell dunkelbraun werdenden fein pulverigen Nd. eine Stunde, läßt über Nacht stehen, filtriert, wäscht mit W., A. und Ae. und trocknet im Exsikkator. Ausbeute 3.5 g. Enthält eine Spur Chlor. — Sehr hygroskopisch. H. WOLFFRAM (*Ueber aethylaminhalt. Platinbasen, Dissert., Königsberg* **1900**, 24).

	Berechnet	WOLFFRAM. Gefunden	
Pt	69.76	70.1	69.5
C	2.865	2.99	3.169
N	10.06	9.961	10.61
H	2.05	2.103	2.475

2. *Dihydroxo-Verbindung.* $[M(OH)_2]$. α) *Trans-Verbindung* (?). — *Bzw. Platosoxamminhydrat.* — Beim Erhitzen von $[Pt(NH_2OH)_4](OH)_2$ auf 95° vermindert sich das Gewicht zunächst. [Zahlen im Original]. Findet dies nicht mehr statt, so hat das Prod. die unten angegebene Zus., der zufolge die Zers. bereits zu weit gegangen, die Verb. also bei 95° nicht mehr beständig ist. WOLFFRAM (*Dissert.*, 22).

	Berechnet	WOLFFRAM. Gefunden	
Pt	66.06	74.46	
N	9.521	11.79	11.78
H	2.739	3.317	

β) *Cis-Verbindung* (?). — *Bzw. Platosemidioxamminhydrat.* — Man löst 10 g K_2PtCl_4 (1 Mol.) in 100 ccm W., versetzt mit 3.5 g Hydroxylaminchlorhydrat (etwa 2 Mol.), macht durch Alkalikarbonat die Base frei, läßt einige Zeit stehen, filtriert und läßt aus dem roten klaren Filtrat nochmals durch mäßiges Digerieren auf dem Wasserbade einen Teil der Verb. auskristallisieren. H. ALEXANDER (*Ueber hydroxylaminhalt. Platinbasen, Dissert., Königsberg* 1887; *Ann.* **246**, (1888) 259). Weder nach dieser Methode, noch nach anderen konnte die Verb. in befriedigender Weise erhalten werden. Arbeitet man mit 10 g K_2PtCl_4 nach $K_2PtCl_4 + 2NH_2OH.HCl + 2K_2CO_3$, so erhält man einen reichlichen Nd., in einem Falle 7.13 g (ber. für $[M(OH)_2]$ 7.03 g, für $[MCl_2]$ 7.85 g), der jedoch nicht einheitlich ist. Es entstehen nacheinander verschieden braun gefärbte Ndd., die sich übereinander lagern. Schüttelt man während der Rk. häufig, so erhält man gleichmäßig aussehende Fällungen, deren Zus. sich allmählich der Formel [MO] nähert (gef. in dem lufttrockenen, mit Ae. und A. gewaschenen Nd. 66.5 u. 66.9% Pt, 2.24 Cl, in dem noch feucht mit verd. HCl verriebenen, filtrierten und mit K_2CO_3 gefällten Prod. 70.4% Pt, 9.99 N (ber. für [MO] 70.3, 10.1)). Auch verschiedene weitere Pt- und N-Bestt. weichen von den erwarteten beträchtlich ab. Cl findet sich qualitativ stets vor, jedoch meist in geringer Menge, einmal aber 6.4%. Auch bei Ersatz des K_2CO_3 durch KOH erhält man keine einheitlichen Prodd., vielmehr ist der Gehalt an Pt um so geringer, je verdünnter die angewendeten Lsgg. sind; gef. in konzentrierteren Lsgg. 78.6, 78.1 u. 76.6% Pt, in verd. (außer etwas Cl) 73.7 u. 74.7% Pt, 4.73 N, 2.3 H (ber. für $[M(OH)_2]$ 74.4, 5.34, 1.91). F. HOFFMANN (*Hydroxylaminhalt. Platinbasen, Dissert., Königsberg* **1889**, 4). — Schweres amorphes rehbraunes Pulver, das bei längerem Stehen mit der Mutterlauge dunkler wird. Verpufft beim Befeuchten mit einem Tropfen konz. H_2SO_4 sehr heftig. ALEXANDER.

	Berechnet	Alexander. Gefunden	
Pt	66.03	67.01	66.99
N	9.51	9.52	9.39
H	2.71	2.51	

Außerdem gef. 1.73 % Chlor. Alexander.

3. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. *α) Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platosoxamminchlorid.* — 1. Man behandelt den aus $PtCl_2$ und überschüssigem Hydroxylamin erhaltenen Nd. [s. die Angaben bei $[Pt(NH_2OH)_4]Cl_2$ (S. 456)] mit w. HCl. Alexander (*a. a. O.*, 251). — 2. Man digeriert $[Pt(NH_2OH)_4]Cl_2$ mit überschüssiger, Alexander, konz., Wolffram (*Dissert.*, 23), HCl in der Wärme, läßt erkalten, Alexander, und krist. einmal aus stark salzsäurehaltigem w. W. um. Wolffram. — 3. Man dampft das Filtrat vom ausgeschiedenen $[Pt(NH_2OH)_4]Cl_2$ auf dem Wasserbade auf das halbe Vol. ab und läßt erkalten. R. Uhlenhut (*Ann.* **311**, (1900) 125). — 4. Man engt die schwach gelbe Lsg. von $[Pt(NH_2OH)_4]PtCl_4$ auf dem Wasserbad ein und läßt erkalten. Alexander. — Nach (2) orangegelbe äußerst charakteristische, Wolffram, nach (3) goldgelbe glänzende lange strahlige Nadeln. Beträchtlich l. in A. und Ae. Doch können die Kristalle nach dem Absaugen der Mutterlauge durch Waschen mit A. und Ae. getrocknet werden. Uhlenhut. Viel weniger l. als $[Pt(NH_2OH)_4]Cl_2$. Aus salzsäurehaltigem W. gut umkristallisierbar. NH_3 bildet $[Pt(NH_3)_2(NH_2OH)_2]Cl_2$ [S. 497]. NH_2OH führt äußerst leicht in $[Pt(NH_2OH)_4]Cl_2$ über. Weder Alkalihydrate noch feuchtes Ag_2O liefern die freie Base. Letzteres fällt nach längerer Einw. (wohl infolge tief gehender Zers.) vorübergehend einen schmutzigblauen bis schwarzen Nd. Alkalioxalat und -phosphat liefern keine neuen Verbb. der zugrunde liegenden Base. Alexander. Verd. $AgNO_3$-Lsg. gibt mit der beim längeren Stehen sich zers. wss. Lsg. in der Kälte eine schwache Trübung. Uhlenhut.

	Berechnet	Alexander. Gefunden nach (2) oder (4)			Wolffram. (2)	Uhlenhut. (3)	
Pt	58.64	58.89	58.90	58.48	57.35	59.05	59.07
N	8.42	8.69				8.40	
H	1.81	2.13					
Cl	21.43	21.54					

β) Cis-Verbindung (?). — *Bzw. Platosemidioxamminchlorid.* — 1. Man verd. 2 ccm 83 %ige NH_2OH-Lsg. (1.66 g) mit 2 ccm W. und gibt die Fl. zu einer Lsg. von 11 g K_2PtCl_4 in 50 ccm W. Aus der Mutterlauge fällt nach Ausscheidung der Verb. (2.4 g) $[Pt(NH_2OH)_4](OH)_2$ [S. 454]. Bei ähnlichen Verss. bildete sich beim längeren Stehen nicht gleich die Base, sondern zunächst das Chlorid in ganz geringer Menge oder amorphe Ndd. mit Pt-Gehalten, die auf keine Formel paßten. Je mehr Hydroxylamin angewendet wird, desto mehr scheidet sich von $[Pt(NH_2OH)_4](OH)_2$ ab. Wolffram (*Dissert.*, 20). — 2. Wahrscheinlich wird die Verb. gebildet, wenn man 10 g K_2PtCl_4 (1 Mol.) in 100 g W. mit $NH_2OH.HCl$ (2 Mol.) und K_2CO_3 (1 Mol.) versetzt, von dem zuerst erhaltenen dunkelbraunen Nd. (0.8 g) abfiltriert, kristallisieren läßt und nach einigen Stunden filtriert. Ausbeute 1.46 g. Hoffmann (*Dissert.*, 5). — Braun, Hoffmann; brauner bis rotbrauner Nd. von Nädelchen. Wolffram.

	Berechnet	Wolffram. Gefunden nach (1)		Hoffmann. (2)	
Pt	58.64	57.72	59.34	58.44	58.55
N	8.42	10.34			
H	1.81	5.09			
Cl	21.43	18.47			

b) Di-x-dimonoalkylaminplatin. **$[Pt(C_nH_{2n+1}NH_2)_2X_2]$.**
b[1]) *Di-x-dimethylaminplatin.* $[Pt(CH_3NH_2)_2X_2]$. **$Pt(CH_3NH_2)_2 = M$.** 1. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. — [Vgl. wegen der folgenden Daten JÖRGENSEN bei $[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$.] — Man behandelt in W. aufgeschwemmtes $PtCl_2$ mit konz. Methylamin-Lsg., wobei sich die Verb. unter Erwärmung abscheidet. — Chromgelbes Pulver. — Gef. 59.75 % Pt (ber. 59.72). A. WURTZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] **30**, (1850) 462 [I]; *Ann.* **76**, (1850) 323 [II]). Bestätigt von CH. GORDON (*Ber.* **3**, (1870) 175).

2. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2]$. *Trans-Verbindung.* — Man löst $[Pt(CH_3NH_2)_4]PtCl_4$ [S. 458] unter Erwärmen in wss. Methylamin, engt das farblose Filtrat auf dem Wasserbad ein, dampft auf ihm wiederholt mit konz. HBr ab, wäscht mit bromwasserstoffsaurem W. und dann mit A. säurefrei, krist. aus sd. W. um und trocknet bei 100°. — Gelbe Rosetten von kurzen rectangulären, gewöhnlich ziemlich unregelmäßig ausgebildeten Prismen. Schwierig l. in W.; etwas l. in Alkohol. — Gef. 46.59 % Pt, 38.50 Br (ber. 46.76, 38.37). S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 531 [I]).

b[2]) *Di-x-diaethylaminplatin.* $[Pt(C_2H_5NH_2)_2X_2]$. **$Pt(C_2H_5NH_2)_2 = M$.** 1. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. α) *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platosaethylaminchlorid.* — Man dampft $[Pt(C_2H_5NH_2)_4]Cl_2$ [S. 459] mit stark konz. HCl [α] ab. Bei mäßig konz. Säure [β] entsteht häufig auch etwas rotes $[Pt(C_2H_5NH_2)_4]Cl_2$, $2H_2O$ [S. 460], das bei Behandlung auf dem Filter mit k. W. in Lsg. geht und so entfernt werden kann. — Grünlichgelb, blättrig kristallinisch, wenn völlig rein [α]. Nach [β] tritt die gelbe Farbe mehr hervor, und ist zur Reindarstellung mindestens zweimaliges Umkristallisieren notwendig. Schm. bei etwa 205° zu einer schwarzen Fl.; wird zwischen 215° und 220° unter Platinabscheidung völlig zers. Fast unl. in k. W., wl. in h. W. (in 100 T.); unl. in verd. HCl und abs. A. Konz. HNO_3 greift auf dem Wasserbade nicht an; rote rauchende zers. im zugeschm. Rohr bei 180° bis 200°. Wss. Aethylamin löst bei längerem Digerieren. Aus der Lsg. scheidet sich beim Eindampfen farbloses kristallinisches $[Pt(C_2H_5NH_2)_4]Cl_2$, durch K_2PtCl_4-Lsg. rosenrotes $[Pt(C_2H_5NH_2)_4]PtCl_4$ ab. H. WOLFFRAM (*Ueber aethylaminhalt. Platinbasen, Dissert., Königsberg* **1900**, 34).

		WOLFFRAM.			
Pt	54.775	54.46	54.57	54.53	54.63
C	13.483	13.11	13.29	13.38	
N	7.865	7.444	7.573	7.761	
H	3.933	4.015	3.782	3.980	
Cl	19.994	20.12	19.88	19.91	
$[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$	100.050				

β) *Cis-Verbindung.* — *Bzw. Platosemidiaethylaminchlorid.* — Die Angaben von WURTZ beziehen sich wohl auf ein Gemenge dieser Verb. mit $[Pt(C_2H_5NH_2)_4]PtCl_4$. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 517 [I]). — 1. Aus Aethylamin und $PtCl_2$, sogleich unter starker Erwärmung. A. WURTZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] **30**, (1850) 485; *Ann.* **76**, (1850) 331). Bestätigt von CH. GORDON (*Ber.* **3**, (1870) 175). — 2. Man löst 10 g reines K_2PtCl_4 in 100 ccm k. W., versetzt mit 30 ccm 33 %ig. Aethylamin, läßt den blaßgelben Nd. ruhig stehen, wobei seine Menge allmählich zunimmt, während er sich mehr graugelb färbt und schließlich anfängt rötlich zu werden (das Filtrat setzt fast nur rötliche Nadeln in erheblicher Menge ab), filtriert, wäscht einige Male mit k. W., behandelt noch auf dem Filter mit sd. sehr verd. HCl (100 ccm halbverd. Säure und 500 ccm W.), wobei die blaßgelbe Verb. zurückbleibt, während sich das rote $[Pt(C_2H_5NH_2)_4]PtCl_4$ [S. 461] löst (beim Erkalten und Stehenlassen aber wieder abscheidet), wäscht mit A. säurefrei und trocknet an der Luft und bei 100°. JÖRGENSEN (I, 519). Filtriert man den beim Behandeln von K_2PtCl_4 mit überschüssigem Aethylamin in der Kälte entstehenden Nd. rechtzeitig ab, so enthält er nur wenig rotes

$[Pt(C_2H_5NH_2)_4]PtCl_4$ (das durch Waschen mit verd. HCl entfernt werden kann). Man reinigt völlig durch einmaliges Umkristallisieren aus sehr verd. h. HCl. WOLFFRAM (*Dissert.*, 27). — Nach (1) rehbraunes Pulver. WURTZ. Nach (2) blaßgelbes Pulver von u. Mk. eigentümlichen warzigen Aggregaten; aus h. sehr verd. HCl etwas dunkleres Pulver aus mkr. Nadeln, gewöhnlich unter einem Winkel von etwa 65° abgeschnitten. Verliert bei 100° nur Spuren von hygroskopischem Wasser. JÖRGENSEN. Unl., WURTZ, fast unl. in k. W., JÖRGENSEN, WOLFFRAM; zwl. in h. W., JÖRGENSEN, 1 T. löst sich in etwa 70 T. sd. Wasser. WOLFFRAM. In HCl, WOLFFRAM, in salzsaurem W., JÖRGENSEN, noch schwieriger l. als in W., ebenso in Alkohol. JÖRGENSEN. Hydroxylamin liefert kein gemischtes Salz, wie es aus Aethylamin und trans-$[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$ [S. 545 unter a, 1, β)] entsteht. Beim Kochen (in der Kälte findet keine Einw. statt) mit der ber. Menge Hydroxylamin in konz. Lsg. unter W.-Zusatz geht bereits bei der 30- bis 50-fachen Menge W. bis auf einen ganz geringen Rückstand (teils Verunreinigungen, teils reduziertes Pt) alles in Lsg. ohne daß sich beim Erkalten etwas ausscheidet. Die Lsg. gibt mit konz. HCl, abs. A., Na_2CO_3 keinen Nd., selbst nicht nach Sättigung mit HCl-Gas. K_2PtCl_4-Lsg. (einige Tropfen) liefert nach längerem Stehen neben amorphem braunen Pulver eine sehr kleine Menge roter in W. ll. Nädelchen (vielleicht $[Pt(NH_2OH)_2(C_2H_5NH_2)_2]PtCl_4$). Das Filtrat von diesen gibt mit abs. A. nach einigem Stehen nochmals sehr wenige äußerst feine rosafarbige Nädelchen Die ursprüngliche Lsg. wird beim Einengen bei 35° allmählich siruptartig. Bei mehrfachem Verreiben mit abs. A. fällt ein weißes amorphes Pulver, das bei Filtrier-Verss. und unter dem Exsikkator stets wieder sirupartig wird. Hydroxylamin löst die feste Verb. bei zweimaligem längeren Digerieren in der Kälte bis auf einen ganz geringen Rückstand Nach dem Verdunsten der filtrierten Lsg. im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 hinterbleibt ein goldgelber Sirup. Aus ihm fällt beim wiederholten Verreiben mit abs. A. zwar ein weißes bis gelbliches Pulver aus. Dieses wird jedoch bei Filtrier-Verss. und unter dem Exsikkator stets wieder sirupartig. K_2PtCl_4 scheidet aus dem Sirup graue fein kristallinische Nädelchen ab. WOLFFRAM. HBr gibt mit der sd. wss. Lsg. beim Stehen die Verb. 2, β) L. in wss. Aethylamin beim Erwärmen zu $[Pt(C_2H_5NH_2)_4]Cl_2$ [S. 459] JÖRGENSEN.

	Berechnet	WURTZ. nach (1)	JÖRGENSEN. Gefunden (2)		WOLFFRAM. (3)	
Pt	54.78	54.75	54.74	54.78	54.64	54.73
C	13.40	13.51				
H	3.90	4.02				
Cl	19.95		19.98	20.00		

Die Zahlen für Pt und Cl ber. von JÖRGENSEN, für C und H von WURTZ.

2. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2]$. α) *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platosoaethylaminbromid.* — Man dampft Verb. 1, α) wiederholt mit HBr im Wasserbade ein, krist. aus h. W. um und trocknet bei 100°. — Gelbes grobes Pulver von rektangulären Tafeln mit bisweilen abgeschnittenen Ecken Das lufttrockne verliert bei 100° nur Spuren an Gew. Fast unl. in k. l. in h. W. Wl. in sd. A. Krist. aus der Lsg. beim Erkalten unverändert. Ll in w. wss. Aethylamin zu $[Pt(C_2H_5NH_2)_4]Br_2$ [S. 462]. — Gef. 43.73% Pt, 36.0[illegible] Br (ber. 43.82, 35.96). S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 521 [I])

β) *Cis-Verbindung.* — *Bzw. Platosemidiaethylaminbromid.* — Beim Stehen der mit HBr versetzten wss. sd. Lsg. von 1, β). — Dunkelgelbe Aggregate von schlecht ausgebildeten schiefwinkligen stark gestreiften und gewellten Tafeln. Nach dem Umkristallisieren aus h. A. u. Mk. eigentümliche Zwillinge. JÖRGENSEN (I, 520). [Analysen fehlen.]

b[3]) *Di-x-dipropylaminplatin.* $[Pt(C_3H_7NH_2)_2X_2]$. $Pt(C_3H_7NH_2)_2$ = M
1. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. *Cis-Verbindung.* — *Bzw. Platosemidipropylaminchlorid.* — Darst. entsprechend (2) unter b[2], 1, β). Ausbeute etwa 6.5 g. — Gelber Nd. von (u. Mk.) Kristallwarzen, die als Rosetten kurzer undeutlicher Prismen zu bezeichnen sind; nach dem Umkristallisieren blaßgelbe glänzende Nadeln, di

u. Mk. flach, schief abgeschnitten oder von einem flachen Doma begrenzt erscheinen. Das lufttrockne verliert bei 100° nur Spuren an Gew. Zwl. in sd. W., noch schwieriger l. in sd. verd. HCl. — Gef. 50.67% Pt, 18.48 Cl (ber. 50.78, 18.49). JÖRGENSEN (I, 533).

2. *Dijodo-Verbindung.* $[MJ_2]$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platosopropylaminjodid.* — Man kocht die verd. Lsg. von Verb. 1. mit reichlichem KJ, wäscht den Nd. mit sd. W. und krist. aus A. um. Ausbeute fast theoretisch. — Hellgelbe Schuppen, u. Mk. breite gezahnte farnkrautähnliche Aggregate. Verliert bei 100° nur Spuren an Gew. Unl. in sd. W.; l. in A. — Gef. 34.34% Pt (ber. 34.44). JÖRGENSEN (I, 535).

c) Di-x-didimethylaminplatin. **$[Pt((CH_3)_2NH)_2X_2]$. $Pt((CH_3)_2NH)_2 = M$.** 1. *Dinitrito-Verbindung.* $[M(NO_2)_2]$. — [Wegen der Konstitution s. die Angaben unter 2.] — Man behandelt $[MCl_2]$ unter Erwärmen mit $AgNO_3$, filtriert und fällt mit $NaNO_2$. — Farblose mkr. flache augenscheinlich rhombische Nadeln, mit einem abgestumpften Winkel von etwa 19.5°. [Analysen fehlen.] E. KOEFOED (*Om nogle Nitroso-Platinammoniakforbindelser, Dissert., Kopenhagen* **1894**, 65).

2. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. *Cis-Verbindung.* — Die Verb. entspricht cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. [Näheres s. bei den Verbb., die zur Feststellung dieser Tatsache dienten: $[Pt(C_5H_5N)_2((CH_3)_2NH)_2]Cl_2$ [S. 513], $[Pt(NH_3)((CH_3)_2NH)Br_2]$, $[Pt(NH_3)_3((CH_3)_2NH)]PtCl_4$ [S. 492], $[Pt((CH_3)_2NH)_4]Cl_2$ [S. 463], $[Pt(NH_3)_2((CH_3)_2NH)_2]Br_2$ [S. 502] und den α-, β- und γ-Isomeren von $[Pt(NH_3)_2((CH_3)_2NH)_2]Cl_2$ [S. 501 ff.] und $[Pt(NH_3)_2((CH_3)_2NH)_2]PtCl_4$ [S. 502, 503].] S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 380 [IV]). Die Konstitution der Verb. ist fraglich. Jedenfalls liegt kein Prod. der Formeln $[PtA_4]PtCl_4$ oder $2[PtA_3Cl]Cl,PtCl_2$ vor, aber auch gegen die Auffassung als cis- oder trans-$[PtA_2Cl_2]$ sprechen manche Gründe. [Näheres s. unten und im Original.] KOEFOED (*Dissert.*, 60). — 1. Man gibt zur 40° w. Lsg. von 20 g K_2PtCl_4 in 150 ccm W. 15 g einer 33%ig. Dimethylamin-Lsg., läßt 12 Stunden stehen, filtriert, wäscht mit W., bis es sich nicht mehr färbt, dann mit A. und trocknet an der Luft. KOEFOED. — 2. Man versetzt 100 ccm einer 10%ig. K_2PtCl_4-Lsg. mit 20 ccm einer wss. 30%ig. Dimethylamin-Lsg., läßt stehen, bis die rote Farbe völlig verschwunden ist, wäscht mit k. W., bis dieses durch $AgNO_3$ nicht sogleich getrübt wird, dann mit A. von 95% Tr. und trocknet an der Luft. Ausbeute nur 5 g, da sich etwas von der Verb. im gleichzeitig gebildeten $[Pt((CH_3)_2NH)_4]Cl_2$ oder in dem überschüssigen Dimethylamin löst. Jedenfalls kann man aus der Mutterlauge etwas weniger reines Salz durch HCl abscheiden. JÖRGENSEN (IV). — Nach (1) hell grünlichgelb, sehr deutlich blättrig-kristallinisch, u. Mk. sechsseitige, augenscheinlich monokline Tafeln, mit je 2 Winkeln von 125.5° und 109°. KOEFOED. Nach (2) schwefelgelb mit schwach grünlichem Ton, u. Mk. stark erodierte zerrissene und schlecht ausgebildete Blätter. Nach dem Umkristallisieren aus h. W. blanke gut ausgebildete rhombische und sechsseitige Tafeln. Swl. in k. W., noch weniger in HCl. JÖRGENSEN (IV). Swl. selbst in sd. Dimethylamin. Krist. beim Erkalten aus der Lsg. unverändert aus. Zll. in wss. NH_3 zu einer farblosen Lsg., die beim Konz. zu einer Kristallmasse von farblosen mkr. schief abgeschnittenen Prismen gesteht, die sich in W. lösen, daraus beim Versetzen mit verd. HCl nicht ausfallen und aus dieser salzsauren Lsg. nach Zugabe von K_2PtCl_4 als chamoisfarbiges Salz des Typus $[PtA_4]PtCl_4$ (u. Mk. eigentümliche Aggregate von nicht dichroitischen Kristallnadeln) ausfallen. (Andere Erscheinungen zeigen sich beim Lösen von cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ oder von trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ in Dimethylamin). $AgNO_3$ reagiert in der Kälte sehr langsam, schneller beim Erwärmen, unter B. von AgCl (gef. 19.03% Cl, ber. 19.94). — Gef. 54.56% Pt, 8.07 N, 20.14 Cl (ber. 54.77, 7.87, 19.94). KOEFOED.

3. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2]$. — Man erhitzt $[Pt((CH_3)_2NH)_4]Cl_2$-Lsg. in bedeckter Flasche mit dem gleichen Vol. HBr auf dem Wasserbade, läßt abkühlen, filtriert, wäscht mit verd. HBr, schließlich mit A. und trocknet an der Luft. — Gelbe Kristalle, u. Mk. kurze, zu eigentümlichen, oftmals krummen Aggregaten verwachsene Prismen. Swl. in verd. HBr; erheblich mehr l. in A.; zll. in h. verd. NH_3. JÖRGENSEN (IV, 383). [Analysen fehlen.]

d) Di-x-dianilinplatin und Homologe. d[1]) *Di-x-dianilinplatin.* $[Pt(C_6H_5NH_2)_2X_2]$. **$Pt(C_6H_5NH_2)_2$ = M.** 1. *Dihydrosulfito-Verbindung.* $[M(HSO_3)_2]$, $2H_2O$. — Man gibt Anilin zu $PtSO_3$-Lsg. CHYDENIUS (*Om Anilins inverkan på platinaklorur och svafelsyrlig Platinaoxydul, Helsingfors* 1859).

2. *Sulfito-Verbindung. Mit Sulfiten. α) Mit Baryumsulfit. α[1]) Mit normalem.* $BaSO_3,[M(SO_3)]$. — Erhalten von CHYDENIUS.

α[2]) Mit basischem. $BaO,BaSO_3,[M(SO_3)]$. — Erhalten von CHYDENIUS.

β) Mit Silbersulfit. $Ag_2SO_3,[M(SO_3)]$. — Erhalten von CHYDENIUS.

3. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. — Die nach CHYDENIUS erhaltene weiße Verb. von Pt, Anilin und Cl hat wahrscheinlich die Zus. $Cl.Pt.(C_6H_5NH_2)_2.Cl$ und ist demnach kein Chloroplatinit. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) No. 9, 72). Es gibt mehrere Isomere mit der gleichen Bruttoformel. RAEWSKI (*Compt. rend.* **26**, (1848) 424). — 1. Aus Anilin und $PtCl_2$ (fest oder in salzsaurer Lsg.). CH. GORDON (*Ber.* **3**, (1870) 176). — 2. Man löst $2PtCl_2,PCl_3$ in Ae., versetzt die tief rote Fl. mit Anilin, erhitzt auf dem Wasserbade, läßt erkalten und filtriert. D. COCHIN (*Compt. rend.* **86**, (1878) 1403; *Bull. soc. chim.* [2] **31**, (1879) 498). — Violett. [Angabe der Darst. fehlt.] RAEWSKI. Nach (1) violettes oft rosafarbiges Pulver; aus Anilin schöne gelbe Nadeln. GORDON. Nach (2) gelbliche Kristalle. COCHIN. Völlig unl. in W., A. und Ae. NH_3 liefert beim Erhitzen im verschlossenen Rohr auf 100° $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ und Anilinchlorhydrat, unter gleichzeitiger Abscheidung von wenig Pt. Verd. HNO_3 und HCl greifen nicht an. L. in sd. Anilin. Krist. beim Erkalten der Lsg. unverändert. Gibt selbst beim längeren Kochen mit Anilin keine dem $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ entsprechende Verb. GORDON.

	Berechnet	GORDON. Gefunden nach (1)	COCHIN. Gefunden nach (2)
Pt	43.2	42.5	41
C	31.7	31.4	31
H	3.08	3.09	3.1
Cl			15

d[2]) *Dichloroditoluidinplatin.* $[Pt(C_7H_9N)_2Cl_2]$. — Aus reinem Toluidin und $PtCl_2$. GORDON (*a. a. O.*, 177). Entsprechend der Anilin-Verb. COCHIN. — Gelbliches Pulver, GORDON; grünliche Kristalle, COCHIN. Mit den für die Anilin-Verb. charakteristischen Eigenschaften; jedoch etwas l. in sd. A. — Gef. 40.4% Pt (ber. 40.7). GORDON. [Analysen fehlen bei COCHIN.]

d[3]) *Dichlorodixylidinplatin.* $[Pt(C_8H_{11}N)_2Cl_2]$. — Aus Xylidin und $PtCl_2$. — Weißliche Nadeln. — Gef. 38.5% Pt (ber. 38.5). GORDON.

e) Dichloroalkylendiaminplatin. **$[Pt(C_nH_{2n}(NH_2)_2)Cl_2]$.** e[1]) *Dichloroaethylendiaminplatin.* $[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)Cl_2]$. — S. a. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **41**, (1890) 429; *Z. anorg. Chem.* **24**, (1900) 162 *Anmerkung*; **48** (1906) 374).

α) *Trans-Verbindung* (?). — 1. Man kocht wss. $[Pt(C_2H_4)Cl_3]_2H_2.C_2H_4(NH_2)_2$. P. Gries u. C. A. Martius (*Ann.* 120, (1861) 327). — Läßt sich aus $[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)_2]Cl_2$ [S. 464] nicht darstellen, weder beim Kochen mit KJ, noch beim Eindampfen mit HCl oder HBr, noch beim Erhitzen. Selbst beim Kochen der mit KJ fast gesättigten Lsg. tritt kein Geruch nach Aethylendiamin auf; vielmehr scheidet sich beim Erkalten $[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)_2]J_2$ ab. S. M. Jörgensen (*J. prakt. Chem.* [2] 39, (1889) 4 [II]). — Gelbe schöne Blättchen. Wl. in Wasser. Gries u. Martius. [Analysen fehlen.]

β) *Cis-Verbindung.* — *Bzw. Platosemidiaethylendiaminchlorid.* — Hat die Konstitutionsformel

$$\begin{matrix} Cl.Pt.NH_2 & — & NH_2 & — & Cl \\ & C_2H_4 & & C_2H_4 & \\ Cl.Pt.NH_2 & — & NH_2 & — & Cl \end{matrix}$$

. Jörgensen (II). — Nach der elektrischen Leitfähigkeit [Zahlen im Original] liegt eine undissoziierte Verb. vor. A. Werner u. Ch. Herty (*Z. physik. Chem.* 38, (1901) 349). — 1. Man versetzt eine k. Lsg. von 10 g reinem K_2PtCl_4 in 100 ccm W. mit 3 g reinem Aethylendiaminhydrat in 25 ccm W., filtriert noch vor völliger Ausscheidung, also während die Fl. noch ziemlich stark rot ist, ab, wäscht mit k. W., dann mit A. und trocknet an der Luft. (Ausbeute 4 bis 5 g.) Aus der Mutterlauge erhält man weitere Anschüsse der Verb. (Ausbeute 2 bis 3 g), die sich aber allmählich im Gemenge mit einer dunkelfarbigen fremden Verb. abscheidet. Aus dem zuletzt schwach gelblichen Filtrat fällt nach Uebersättigung mit verd. HCl und Zusatz von K_2PtCl_4 ein violetter Nd. von $[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)_2]PtCl_4$ aus, der mit k. W. und schließlich mit A. gewaschen wird. Ausbeute 1 g. Jörgensen (II, 1). — 2. Man erhitzt die wss. Lsg. von 3 g $C_2H_4(NH_2)_2.2HCl,PtCl_2$ in 50 ccm W. im bedeckten fast ganz gefüllten Kolben 8 Stunden auf dem Wasserbad und läßt erkalten. Ausbeute 0.6 g. S. M. Jörgensen (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 374 [III]). — Nach (1) gelber (etwas schmutzig gelber) deutlich kristallinischer Nd., u. Mk. zu vielfachen sehr häufig krummästigen Aggregaten verwachsene Nadeln. Nach dem Umkristallisieren dunkelgelbe glänzende Nadeln, u. Mk. grade abgeschnitten, aber nicht sonderlich gut ausgebildet. Jörgensen (II). Nach (2) dunkelgelbe lange dünne krumme Nadeln. Jörgensen (III). Bei 100° unverändert. Scheint sich beim Kochen mit reinem W. teilweise zu zers., kann aber aus sd. salzsauren W. umkristallisiert werden. Jörgensen (II). Elektrische Leitfähigkeit μ bei 25° und der Verd. $v = 1000$ und ihre Veränderung mit der Zeit (nach t Minuten) nach E. Petersen bei Jörgensen (*Z. anorg. Chem.* 19, (1899) 134):

t	0	12	90	150
μ	44.0	44.6	47.0	55.2

Unl. selbst in sd. A. Wss. Aethylendiamin gibt beim Erwärmen $[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)_2]Cl_2$ [S. 464], wss. NH_3 cis-$[Pt(NH_3)_2(C_2H_4(NH_2)_2)]Cl_2$ [S. 504]. Die h. Lsg. in salzsaurem W. liefert mit J in KJ beim Stehenlassen einen schwarzen Nd. von ziemlich breiten gezahnten Nadeln. Jörgensen (II, 2).

	Berechnet	Jörgensen. Gefunden nach (1)	(2)
Pt	59.82	59.67	59.77
Cl	21.78	21.66	21.42

e²) *Dichloropropylendiaminplatin.* $[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)Cl_2]$. *Cis-Verbindung.* — Nach der elektrischen Leitfähigkeit [Zahlen im Original] liegt eine undissoziierte Verb. vor. Werner u. Herty. — Man versetzt K_2PtCl_4-Lsg. mit Propylendiamin und krist. aus sd. W. durch Abkühlen um. A. Werner (*Z. anorg. Chem.* 21, (1899) 240). Nach L. Tschugaeff u. W. Sokoloff (*Ber.* 40, (1907) 3463) [bei denen weitere Angaben fehlen] aus 5 g K_2PtCl_4 und 1 g l-Propylendiamin in wss. (8 bis 10 %ig.) Lsg. — Hellgelbe voluminöse Nadeln. Swl. in k., leichter l. in sd. Wasser. Werner.

	Berechnet	Werner. Gefunden	
Pt	56.85	57.27	57.23
C	10.71	10.71	
H	2.97	2.60	
N	8.33	8.92	8.45
Cl	21.11	20.7	

f) Dichlorotoluylendiaminplatin. **$[Pt(C_6H_3.CH_3(NH_2)_2)Cl_2]$.** *Cis-Verbindung.* — *Bzw. Platosemitoluylendiaminchlorid.* — Man erwärmt die filtrierte wss. Lsg. von 5 g K_2PtCl_4 (Schering) mit 1.6 g 1.3.4-Toluylendiamin (Kahlbaum) etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade, wäscht nach dem Absaugen mit W. und h. A. und trocknet in der Leere über P_2O_5. — Gelbliche mikrokristallinische Nadeln mit einem deutlichen Stich ins Grüne. Etwas hygroskopisch. Wird beim längeren Stehen an der Sonne etwas heller, beim Erwärmen im Kapillarrohr allmählich ohne zu schm. zers. Unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Sulfite geben keinen asymmetrischen Komplex der Formel $\begin{matrix}Cl\\HSO_3\end{matrix}\!\!>\!Pt\!<\!\!\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\!:C_6H_3(CH_3)$. $(NH_4)_2SO_3$ bzw. Na_2SO_3 oder die entsprechenden Bisulfite liefern beim Erwärmen mit der wss. Suspension je nach Temp. oder Konz. einen violetten (A) oder farblosen (B) seidenglänzenden kristallinischen Nd. (feine Nadeln). An der Luft geht A allmählich in B über, das sich beim Ansäuern fast augenblicklich in ein unl. grünlichgelbes Prod., anscheinend die Verb. f), verwandelt. Beim Einleiten von SO_2 in die wss. Suspension nimmt die Verb. bei 100° eine rein gelbe Farbe an, ohne sich jedoch zu lösen. Das Prod. der Rk. enthält nach dem Filtrieren und Trocknen 45.49 bzw. 44.64 % Pt, 24.70 C, 3.30 H (ber. für $[Pt(N_2H_{10}C_7)(HSO_3)Cl]$ 44.94, 19.38, 2.56, für $[Pt(N_2H_{10}C_7)(HSO_3)_2]$ 40.66, 17.53, 2.52). — Gef. 49.67 % Pt, 7.46 N (ber. 50.22, 7.24). J. Ostromisslensky u. A. Bergmann (*J. russ. phys. Ges.* **42**, (1910) 611; *Ber.* **43**, (1910) 2770).

g) Di-x-dipyridinplatin. **$[Pt(C_5H_5N)_2X_2]$.** **$Pt(C_5H_5N)_2 = M$.**
g[1]) *Trans-Verbindungen.* 1. *Dihydroxo-Verbindung.* $[M(OH)_2],xH_2O$. *α) Mit 2 Mol. H_2O.* — Aus *β)* bei 75°. S. G. Hedin (*Om pyridinens platinabaser, Dissert., Lund* 1886; *Lunds Årsskr.* [II] 22, (1886/87) No. 3, 17).

			Hedin.				
Pt	195	46.10	45.96	46.11	46.01		
10C	120	28.37					28.70
2N	28	6.62				6.81	
16H	16	3.78					3.89
4O	64	15.13					
$[Pt(C_5H_5N)_2(OH)_2],2H_2O$	423	100.00					

β) Mit 10 Mol. H_2O. — Man fällt trans-$[M(SO_4)]$ mit $Ba(OH)_2$, filtriert und konz. die Lsg. auf dem Wasserbade. — Nadeln. Gibt bei 75° 8 Mol. H_2O ab, die beiden letzten nur unter gleichzeitiger Entw. von Pyridin bei 100°. Sehr schwach basisch. Die wss. Lsg. reagiert neutral; nimmt kein CO_2 auf; scheidet beim Verdunsten wieder die Ausgangs-Verb. ab. H_2SO_4 bildet ein basisches Sulfat mit 2 At. Pt auf 1 At. S. HCl fällt sofort trans-$[MCl_2]$. Hedin.

2. *Dinitrito-Verbindung.* $[M(NO_2)_2]$. — Man behandelt trans-$[MCl_2]$ in der Wärme mit KNO_2. — Swl. in Wasser. Hedin (*a. a. O.*, 21).

	Berechnet	Hedin. Gefunden	
Pt	43.82	43.66	
N	12.58		12.56

3. *Dinitrato-Verbindung.* $[M(NO_3)_2]$. — 1. Durch Kochen von trans-$[MCl_2]$ mit $AgNO_3$. — 2. Durch Erhitzen von $[M(OH)(SO_4)(OH)M],xH_2O$ mit HNO_3 (β). — Nach (1) in Lsg., nach dem Auskristallisieren unl. in W.; nach (2) sofort Nd. Krist. sehr undeutlich. Weniger l. als die Cis-Verbindung. HEDIN (*a. a. O.*, 20).

	Berechnet		HEDIN. Gefunden		
Pt	40.88	40.73	40.94		
N	11.74			11.72	11.85

4. *Sulfito-Verbindung.* α) *Allein* (?). — S. bei Verb. 5.

β) *Mit Tetrapyridinplato-Sulfit.* $[M(SO_3)],[Pt(C_5H_5N)_4]SO_3,8H_2O$. — S. bei den Tetramminplatosalzen [S. 468].

5. *Dihydrosulfito-Verbindung.* $[M(HSO_3)_2],2^1/_2H_2O$. — Aus 4, β) und verd. Säuren. — Aus W. lange Nadeln. Erhitzen spaltet H_2O und SO_3 ab. Vielleicht läßt sich auf diese Weise die normale Sulfito-Verb. erhalten. Wl. in W. Reagiert schwach sauer. Beim Kochen mit Säuren tritt Geruch nach SO_2 auf. HCl bildet trans-$[MCl_2]$. $Cu(OH)_2$ gibt ein swl. Doppelsalz. HEDIN (*a. a. O.*, 19).

	Berechnet		HEDIN. Gefunden		
Pt	34.82	34.70	34.70	34.80	
N	5.00				5.62
S	11.43			11.22	

6. *Sulfato-Verbindung.* $[M(SO_4)],2H_2O$. — Man erhitzt in W. aufgeschwemmtes trans-$[MCl_2]$ auf dem Wasserbad 6 bis 7 Stunden mit der äq. Menge Ag_2SO_4, filtriert, läßt kristallisieren, fällt Ag_2SO_4 durch HCl aus, filtriert und läßt kristallisieren. — Nadeln. Wird beim Austreiben des H_2O schwarz. HEDIN (*a. a. O.*, 18).

	Berechnet	HEDIN. Gefunden	
Pt	40.21	40.18	39.89
S	6.60		6.41

7. *Dihydroxosulfatotetrapyridindiplatin.* $[M(OH)(SO_4)(OH)M],xH_2O$. (?) — Aus trans-$[M(OH)_2]$ durch H_2SO_4. — Undeutlich kristallinisch. Sll. HNO_3 gibt beim Erhitzen trans-$[M(NO_3)_2]$. HCl und kochendes Chlorwasser liefern trans-$[MCl_2]$. — Gef. 38.92 u. 38.45 % Pt, 3.30, 3.01 S. [Ber. Zahlen fehlen.] HEDIN (*a. a. O.*, 18).

8. *Difluoro-Verbindung* (?). — Konnte nicht erhalten werden. — Beim Zusatz von KFl zu trans-$[M(SO_4)]$ entsteht kein Nd. Auch nach dem Verdampfen zur Trockne und Zusatz von A. scheidet die Lsg. keine Kristalle ab, gesteht vielmehr nach dem Verdunsten zu einer zähen in W. l., doch auch daraus nicht kristallisierenden Masse. HEDIN (*a. a. O.*, 16).

9. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. — Wurde von S. M. JÖRGENSEN zuerst (*J. prakt. Chem.* [2] 33, (1886) 505 [I]) als $Pt(C_5H_5N.Cl)_2$, *Platopyridinchlorid*, später (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 356 [III]) als $Cl.Pt.(C_5H_5N)_2.Cl$, *Platosemidipyridinchlorid*, angesehen. Hat die Formel $Pt[N(C_5H_5).Cl]_2$, indem ein „dreiatomiges" Radikal an „fünfatomigen" N gebunden ist. C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* 4, (1871) 49). — 1. Bildet sich bei der Einw. von überschüssigem Pyridin auf $[Pt(CO)Cl_2]_2$ als Nebenprodukt. F. FOERSTER (*Ber.* 24, (1891) 3755). — 2. Entsteht neben kleinen Mengen der cis-Verb. aus der Mutterlauge von $COPtCl,C_5H_5N,PtCl_2,2C_5H_5N$. [S. bei den Platiaken unbekannter Natur.] FOERSTER (*a. a. O.*, 3757). — 3. Man erhitzt $[Pt(C_5H_5N)_4]Cl_2$ auf 100°. HEDIN (*a. a. O.*, 14). — 4. Man erwärmt $[Pt(C_5H_5N)_4]Cl_2$-Lsg. mehrere Stunden auf dem Wasserbade mit einem großen Ueberschuß an HCl. Ausbeute theoretisch. JÖRGENSEN (I). — 5. Man löst cis-$[MCl_2]$ in Pyridin und W. im bedeckten

Kolben auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln, wodurch $[Pt(C_5H_5N)_4]Cl_2$ in der Lsg. gebildet wird, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne und erhitzt 24 Stunden auf 100°. Ausbeute theoretisch. JÖRGENSEN (I). — 6. Beim Erhitzen von $2C_5H_5N.HCl,PtCl_2$ auf 130°, das dabei in 10 bis 12 Stunden 2 Mol. HCl verliert (gef. 14.59 u. 14.61 %, ber. 14.69), neben ungefähr gleich viel der cis-Verbindung. JÖRGENSEN (III, 364). — 7. Aus trans-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$ durch Reduktion mit $Na_2S_2O_3$-Lsg. nur sehr langsam, besser mit der eben nötigen Menge H_2S-Lsg. JÖRGENSEN (III, 371). — 8. Man läßt Pyridin auf die Lsg. von trans- bzw. cis-$K_2[Cl_2Pt(SO_3.NH_2)_2]$ [(α) bzw. (β)] einwirken und verdunstet in der Leere. H. KIRMREUTHER (*Ber.* 44, (1911) 3118, 3119). — Nach (3) gelbes Pulver, aus A. Nadeln oder schief abgeschnittene Prismen. U. Mk. zeigen sich bisweilen unter den Nadeln Kristalle, die der cis-Verb. sehr ähnlich sind. HEDIN. Nach (5) etwas reiner gelb als nach (4). Aus der h. gesättigten wss. Lsg. Sterne von spitz gezahnten Nadeln. JÖRGENSEN (I); KIRMREUTHER. — Bei 100° beständig. JÖRGENSEN (I). — Fast unl. in Wasser, HEDIN; außerordentlich wl., KIRMREUTHER; noch weniger l. als die cis-Verb. JÖRGENSEN (I). Etwas leichter l. in A. als die cis-Verb. HEDIN. L. in verd. NH_3 beim Erwärmen auf dem Wasserbad unter häufigem Schütteln unter B. von trans-$[Pt(NH_3)_2(C_5H_5N)_2]Cl_2$ [s. dieses]. H_2PtCl_6 gibt in der sd. wss. Lsg. einen aus isolierten selbst bei 500-maliger Vergrößerung kaum erkennbaren Kristallkörnern bestehenden; HBr einen weißlichen, u. Mk. der Ausgangs-Verb. sehr ähnlichen Nd. JÖRGENSEN (I).

			HEDIN. nach (3)				JÖRGENSEN. (4) oder (5)		KIRMREUTHER. (8, α)	(8, β)
Pt	195	45.99	45.90	45.89			45.78	45.88	45.57	45.64
10C	120	28.30				28.56				
10H	10	2.36				2.69				
2N	28	6.60			6.79					
2Cl	71	16.75		16.66				16.63	16.44	16.09
$[MCl_2]$	424	100.00								

10. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2]$. — Bildet sich beim Verdunsten der Mutterlauge von $(COPtBr)_2(C_5H_5N)_2$ [s. bei den Platiaken unbekannter Natur] neben $[Pt(C_5H_5N)_4]Br_2$, $3H_2O$ [S. 473]. Auch durch Zers. des letzteren bei 130° bis 140°. FOERSTER (*a. a. O.*, 3762). — 1. Aus trans-$[M(SO_4)]$ und KBr. HEDIN (*a. a. O.*, 15). — 2. Man erhitzt $[Pt(C_5H_5N)_4]Br_2$ auf dem Wasserbad. HEDIN. — 3. Man überläßt die wss. oder alkoh. Lsg. von $[Pt(C_5H_5N)_4]Br_2,3H_2O$ sich selbst, oder kocht sie mit HBr und trocknet bei 100°. FOERSTER. — Hellgelber (etwas heller als die cis-Verb.), HEDIN, gelber Nd.; u. Mk. kleine sternförmig angeordnete Nädelchen. FOERSTER. Wl. in W. und Alkohol. HEDIN. Kaum l. in sd. W.; sehr langsam l. in wss. NH_3; viel schneller l. unter Rückbildung von $[Pt(C_5H_5N)_4]Br_2$ beim Erwärmen in wss. Lsg. von Pyridin auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln. Aus einer solchen nicht allzuviel Pyridin enthaltenden Lsg. krist. die Verb. 10. in hübschen Nadeln. FOERSTER. Br wird, im Gegensatz zur cis-Verb., nicht unter B. einer Verb. des $Pt^{....}$ addiert. HEDIN.

	Berechnet	HEDIN. Gefunden		FOERSTER.		
Pt	38.01	37.57	38.30	38.78	37.62	38.25
Br	31.19	30.55	31.41	31.09		

11. *Dijodo-Verbindung.* $[MJ_2]$. — Durch Fällung von trans-$[M(SO_4)]$ mit KJ. — Hellgelbes Pulver (heller als die cis-Verb.); aus Chloroform mkr. Prismen. — Gef. 32.49 % Pt (ber. 32.12). HEDIN (*a. a. O.*, 16).

12. *Dirhodano-Verbindung.* $[M(SCN)_2]$. — Man gibt KSCN zur Lsg. von trans-$[M(SO_4)]$. — Feine Nadeln. HEDIN (*a. a. O.*, 21).

	Berechnet	Hedin. Gefunden	
Pt	41.58	41.56	
S	13.65		13.09

13. *Diphenylmercaptido-Verbindung.* $[M(SC_6H_5)_2]$. — Aus trans-$[MCl_2]$, etwas NH_3 oder Pyridin und Phenylsulfhydrat. — Im Aussehen und chemischen Verhalten gleich der NH_3-Verb. [S. 532]. Verliert Pyridin vollständig bei 120° unter Hinterlassung von Platinphenylmercaptid. — Gef. 34.02% Pt, 27.34 C_5H_5N (ber. 34.15, 27.67). P. Klason (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 6, 37; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 35).

g²) *Cis-Verbindungen.* 1. *Dihydroxo-Verbindung.* $[M(OH)_2]$. — Konnte in festem Zustand nicht erhalten werden. — $Ba(OH)_2$ färbt die Lsg. von cis-$[M(SO_4)]$ unter Abscheidung von $BaSO_4$ hellbraun. Die Lsg. reagiert alkal., entwickelt beim Erhitzen auf dem Wasserbade Pyridin unter B. von dunkelbraunen nicht kristallisierbaren Prodd., gibt mit HCl cis-$[MCl_2]$ (etwas verunreinigt mit der trans-Verb.) und nimmt an der Luft CO_2 auf. Hedin (*a. a. O.*, 9).

2. *Dinitrito-Verbindung.* $[M(NO_2)_2]$. — 1. Man läßt Pyridin mit $K_2Pt(NO_2)_4$-Lsg. einen Tag stehen. — 2. Auch bei Behandlung von cis-$[MCl_2]$ mit 2 Aeq. $AgNO_2$ erhält man neben AgCl ein in W. unl. Prod., das beim Lösen des AgCl in NH_3 zurückbleibt und die Verb. 2. zu sein scheint. — 3. Durch Fällen von cis-$[M(SO_4)]$ mit KNO_2 entsteht statt der Verb. ein undeutlich kristallinisches Pulver mit 46.83% Pt und 12.24 N, wohl ein Gemisch mehrerer Salze. — Weiße federförmige Kristallgruppen, u. Mk. undeutliche schiefwinklige Kristalle. Unl. in Wasser. Hedin (*a. a. O.*, 10).

3. *Dinitrato-Verbindung.* $[M(NO_3)_2]$. — Man läßt die ber. Menge $AgNO_3$ in der Kälte einige Tage oder unter Erwärmen auf in W. aufgeschwemmtes cis-$[MCl_2]$ wirken und dann das W. freiwillig verdunsten. — Weißes sehr undeutlich kristallisierendes Pulver. KCl bildet aus der Lsg. das Dichlorosalz. Hedin (*a. a. O.*, 10).

2.	Berechnet	Hedin. Gefunden	
Pt	43.82	43.06	
N	12.58		12.61

3.	Berechnet	Hedin. Gefunden	
Pt	40.88	41.06	
N	11.74		12.77

4. *Sulfato-Verbindung.* $[M(SO_4)]$. — Bildet sich beim Behandeln der wss. Aufschwemmung von cis-$[MCl_2]$ mit der aeq. Menge Ag_2SO_4, beim Umschütteln quantitativ in einigen Tagen. (Beim Erhitzen Zers.) — Nach dem Verdunsten des W. zäher Sirup. Läßt sich krist. nicht erhalten. Sll. in W. zu einer gelblichen Lsg.; weniger l. in A.; aus beiden Lsgg. nicht kristallisierbar. K_2CrO_4 und $K_2Cr_2O_7$ geben einen braunen, KSCN einen gelben, $K_4Fe(CN)_6$ einen weißen Nd., Na_2CO_3, $NaC_2H_3O_2$ und $(NH_4)_2C_2O_4$ keine Fällung. KNO_2 und Na_2SO_3 entwickeln Pyridin. Hedin (*a. a. O.*, 9, 11).

5. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. — Von Th. Anderson (*Ann.* 96, (1855) 202) als $C_{10}H_8PtN_2,2HCl$ aufgefaßt. Wurde von S. M. Jörgensen zuerst (*J. prakt. Chem.* [2] 33, (1886) 504 [I]) als $Cl.Pt.(C_5H_5N)_2.Cl$, *Platosemidipyridinchlorid*, später (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 370 [III]) als $Pt(C_5H_5N.Cl)_2$, *Platopyridinchlorid*, angesehen. — 1. Man gibt zu K_2PtCl_4 (1 Mol.) Pyridin (mindestens 2 Mol.) und läßt, ohne zu erhitzen, einige Tage stehen. Hedin (*a. a. O.*, 7). — 2. Man löst 10 g reines K_2PtCl_4 in 100 ccm k. W., versetzt die Lsg. mit einer solchen von 3.7 g reinem Pyridin (etwas weniger als 2 Mol.) in 25 ccm W., läßt 24 Stunden stehen, wäscht den Nd. mit k. W. und trocknet an der Luft. Ausbeute 9.4 g (ber. 9.90). Jörgensen (I). Wurde ebenso erhalten von F. Hoffmann (*Hydroxylaminhalt. Platinbasen, Dissert., Königsberg,* 1889, 21). — 3. Man kocht wss. $2C_5H_5N.HCl,PtCl_2$ einige Zeit oder läßt nur stehen. Neben der Verb. scheidet sich $[Pt(C_5H_5N)Cl_3]H.C_5H_5N$ ab, das bei längerer Einw. verschwindet. Auch durch Erhitzen des Chloroplatinits auf 130°. A. Cossa (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 2, (1893) II, 333; *Gazz. chim. ital.*

24, (1894) I, 395). Dabei entsteht ein Gemenge gleicher Teile der trans- und cis-Verbindung. JÖRGENSEN (III, 364). — 4. Man kocht die Lsg. von $2C_5H_5N.HCl,PtCl_4$ mit überschüssigem Pyridin, wobei sie sich dunkel färbt, dampft zur Trockne ein, erschöpft den Rückstand mit W., zieht die zurück bleibende kristallinische M. mit sd. A. aus und läßt abkühlen. ANDERSON. Das Prod. war die trans-Verbindung. HEDIN (*a. a. O*, 15). — 5. Man erwärmt $[Pt(NH_2OH)_2(C_5H_5N)_2]PtCl_4$ so lange mit $3\,\%$ig. HCl, bis der Bodensatz gleichmäßig gelb ist (etwa 1 Tag lang). HOFFMANN (*Dissert.*, 30). — 6. Durch mehrtägige Reduktion von cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$ (0.502 g) mit $5\,\%$ig. Lsg. von $Na_2S_2O_3$ (15 ccm) bei gewöhnlicher Temp. unter häufigem Schütteln (im Filtrat gef. 0.2976 g AgCl, ber. für 2 Mol. HCl 0.2912 g), oder durch achtstündiges Kochen von cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$ mit K_2PtCl_4. JÖRGENSEN (III, 370). — 7. Durch Einw. von Pyridin auf $[Pt(C_5H_5N)Cl_3]K$. A. WERNER u. FASSBENDER (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 141).

Nach (1) hellgelber kristallinischer Nd.; beim ungestörten Stehen deutlich kristallinische Blätter, beim Schütteln undeutlichere Kristalle. Aus A. mkr. wie Rhomben aussehende Kristalle, oft mit Zwillingsbildung, sodaß um denselben Mittelpunkt zwei Rhomben ausgebildet sind, deren größere Diagonalen rechte Winkel miteinander bilden. HEDIN. Nach (2) schwefelgelber Nd., u. Mk. Aggregate rhomboidaler Tafeln, die sehr häufig parallel der langen Diagonale zu Nadeln verwachsen sind, sodaß sie als Netzwerk erscheinen. Aus der Lsg. beim Erkalten spitz-rhomboidale Tafeln. JÖRGENSEN (I). Nach (3) sehr kleine Kristalle, u. Mk. blaßgelbe rhombische Blättchen mit einem spitzen Winkel von etwa 65°. COSSA. Nach (4) kleine Nadeln. ANDERSON. Verliert bei 100° nur Spuren von hygroskopischem Wasser. JÖRGENSEN (I). Wird bei 200° schwarz und beginnt sich ohne zu schm. zu zers. Fast unl. in W., etwas besser l. [völlig unl., COSSA] in A., HEDIN; fast unl. in k. W., etwas leichter l. in sd. JÖRGENSEN (I); COSSA. L. in HCl beim langen Kochen zu einer Lsg., aus der es beim Abdunsten der Säure sich wieder unverändert abscheidet. HNO_3 wirkt nicht ein, auch KOH beim gelinden Erwärmen nicht. HEDIN. Königswasser, $KMnO_4$ oder Cl führen in cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$ über. COSSA. $AgNO_3$ und Ag_2SO_4 fällen die betreffenden Salze. ANDERSON. H_2PtCl_6 gibt in sd. wss. Lsg. bald einen gelben kristallinischen Nd., der u. Mk. ausschließlich aus spitzen [schmal-kreuz- oder -stern-?, im Original ╳-förmigen] Aggregaten zu bestehen scheint. Verd. HBr liefert sogleich einen deutlich kristallinischen hellgelben Nd. von flachen Nadeln, gewöhnlich aus spitzen rhombischen Tafeln zusammengewachsen. JÖRGENSEN (I). L. in verd. NH_3 beim Erwärmen auf dem Wasserbad unter häufigem Schütteln unter B. von cis-$[Pt(NH_3)_2(C_5H_5N)_2]Cl_2$ [S. 504]. JÖRGENSEN (I).

			HEDIN.				JÖRGENSEN.		HOFFMANN.	ANDERSON.	HOFFMANN.
			nach (1)				(2)		(2)	(4)	(5)
Pt	195	45.99	45.99	45.60			45.86	45.82	45.51	45.83	46.38
10C	120	28.30				28.23				28.31	27.09
10H	10	2.36				2.67				2.48	3.23
2N	28	6.60			6.55						7.3
2Cl	71	16.75		16.28			16.56	16.74	16.31	16.69	16.90
$[MCl_2]$	424	100.00									100.90

6. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2]$. — Aus cis-$[M(SO_4)]$-Lsg. durch KBr. — Gelbes Pulver, aus A. mkr. Prismen. Wl. in W. und Alkohol. HEDIN (*a. a. O.*, 8).

7. *Dijodo-Verbindung.* $[MJ_2]$. — Aus cis-$[M(SO_4)]$-Lsg. durch KJ. — Gelbes Pulver, aus A. äußerst feine Nadeln, aus Chloroform sechskantige Tafeln. Swl. in A. und Chloroform. HEDIN (*a. a. O.*, 9).

6.	Berechnet	Hedin. Gefunden	
Pt	38.01	37.91	38.44
Br	31.19		30.95

7.	Berechnet	Hedin. Gefunden	
Pt	32.13	32.17	32.25
J	41.85		41.91

8. *Carbonato-Verbindung.* $[M(CO_3)]$.(?) — Durch Einleiten von CO_2 in die Lsg. von cis-$[M(OH)_2]$ nicht krist. zu erhalten. Hedin (*a. a. O.*, 9).

9. *Dirhodano-Verbindung.* $[M(SCN)_2]$. — Cis-$[M(SO_4)]$-Lsg. gibt mit KSCN einen hellroten Nd. von mkr. abgerundeten Kristallen, die sich beim Kochen in Pyridin lösen. Aus der Lsg. krist. trans-$[M(SCN)_2]$, nicht $[Pt(C_5H_5N)_4](SCN)_2$. Hedin (*a. a. O.*, 21).

h) Dichlorodipiperidinplatin. $[Pt(C_5H_{11}N)_2Cl_2]$. — Aus $PtCl_2$ und Piperidin. — L. in viel sd. W. Verändert sich beim Verdampfen der Lsg. Gr. Williams (*Chem. Gaz.* **16**, (1858) 346; *J. prakt. Chem.* **76**, (1859) 251).

i) Dichlorodichinolinplatin. $[Pt(C_9H_7N)_2Cl_2]$. — Man kocht trocknes $PtCl_2$ mit Chinolin, wäscht mit Ae. aus und trocknet bei 100°. — Blaßgelbes Pulver. Unl. in W. L. in viel überschüssigem Chinolin. Säuren scheiden aus der Lsg. verändert ab; HCl liefert $2C_9H_7N.HCl,PtCl_2$ [S. 356]. — Gef. 37.56% Pt (ber. 37.57). Williams.

k) Di-x-dialkylcyanid- und -carbylaminplatin. $[Pt(C_nH_{2n+1}CN)_2X_2]$ und $[Pt(C_nH_{2n+1}NC)_2X_2]$. k[1]) *Methyl-Verbindungen.* k[1,a]) *Dichlorodiacetonitrilplatin.* $[Pt(CH_3.CN)_2Cl_2]$. — *Bzw. Platinchlorür-bis-acetonitril.* — Man läßt ein Gemisch von 2 g K_2PtCl_4, 40 ccm W. und 3 ccm Acetonitril bei gewöhnlicher Temp. 8 Tage stehen. — Blaßgelbe kurze doppelbrechende, meist rosettenförmig gruppierte Prismen mit aufgesetzten Domen. Langsam l. in h. W. NaOH und verd. H_2SO_4 greifen wenig an. Konz. H_2SO_4 wirkt langsam. Konz. NH_3 löst vollständig. Aus der Lsg. beim Eindunsten farblose Nadeln eines Ammins, das beim trocknen Erhitzen Pt, NH_4Cl und Acetamid liefert. Gelbes $(NH_4)_2S$ gibt eine stark rotbraune, im auffallenden Licht olivfarbene Lsg. $AgNO_3$-Lsg. spaltet fast sofort AgCl ab. Nach einigen Stunden ist die Fl. über dem AgCl indigoblau [s. $[Pt(NH.CO.CH_3)_2],H_2O$ bei den inneren Komplexsalzen des Typus $[PtA_2X_2]$] gefärbt. — Gef. 56.54% Pt, 14.17 C, 2.05 H, 7.95 N, 20.97 Cl (ber. 56.03, 13.80, 1.72, 8.07, 20.38). K. A. Hofmann u. G. Bugge (*Ber.* **40**, (1907) 1776).

k[1,b]) *Di-x-dimethylcarbylaminplatin.* $[Pt(CH_3.NC)_2X_2]$. $Pt(CH_3.NC)_2 = M$.
1. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. — Aus dem isomeren $[Pt(CH_3.NC)_4]PtCl_4$ beim längeren Verweilen in der Mutterlauge, aus der es sich ursprünglich abgeschieden hat, oder beim Erhitzen auf 145° bis 150° im zugeschm. Rohr, oder beim anhaltenden Kochen mit Chloroform. — Farblos; aus Chloroform prismatische Kristalle. Schm. unter Zers. bei 233°. Wl. in W.; etwas besser l. in h. A. und Chloroform. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ und Natriumpikrat reagieren nicht. Ueberschüssiges Methylcarbylamin und W. löst beim Schütteln zu einer farblosen Lsg., die sämtliche Rkk. zeigt, die für das Ion $[Pt(CH_3NC)_4]^{\cdot\cdot}$ charakteristisch sind. L. Tschugaeff u. P. Teearu (*Ber.* **47**, (1914) 571).

	Berechnet	Tschugaeff u. Teearu. Gefunden		
Pt	56.22	56.28	56.11	55.70
N	8.07	8.14		

2. *Dicyano-Verbindung.* $[M(CN)_2]$. — 1. Man läßt die ber. Menge des Carbylamins auf eine Lsg. von 1 Mol. K_2PtCl_4 und 2 Mol. KCN einwirken

und krist. den orangegelben, bald farblos werdenden Nd. aus h. W. oder A. um. — 2. Man erhitzt bei Ggw. von Ae. im zugeschm. Rohr überschüssiges Methyljodid mit $Ag_2Pt(CN)_4$ 6 Stunden auf 120° bis 130°. — Schöne verfilzte Nädelchen, die beim Belichten mit ultravioletten Strahlen lebhaft fluoreszieren. Außerordentlich beständig, für sich und in Lsg. Wl. in W. und Chloroform (in 100 g $CHCl_3$ bei 25° nach (1) 0.0063 g (±0.0006), nach (2) 0.0071 (±0.007)), etwas leichter l. in Methylalkohol (in 100 g bei 25° nach (1) 0.26 g). Das Mol.-Gew. beträgt (in Methylalkohol) 274 (statt 329). Die elektrische Leitfähigkeit (0.35 reziproke Ohm bei 25° in einer Lsg. in Methylalkohol der Verd. v = 500 l auf 1 g-Mol.) zeigt, daß ein Nichtelektrolyt vorliegt. KCN entbindet Carbylamin. Zusatz von mehr Carbylamin verändert nicht merklich. — Gef. nach (2) 59.10 % Pt, 17.17 N (ber. 59.28, 17.01). TSCHUGAEFF u. TEEARU (*a. a. O.*, 2646).

k²) *Aethyl-Verbindungen.* k²,ᵃ) *Dicyanodipropionitrilplatin.* $[Pt(C_2H_5.CN)_2(CN)_2],2H_2O$. — [Die Zugehörigkeit der Verb. zum Typus $[PtA_2X_2]$ bleibt fraglich. L.] — Man behandelt die abs. alkoh. Lsg. von $H_2Pt(CN)_4$ mit trocknem HCl, wobei sich die Fl. durch die schnelle Absorption erwärmt und nach dem Erkalten gesteht, filtriert schnell und trocknet über konz. H_2SO_4 und KOH mit großer Vorsicht. Konnte durch Einw. von Aethyljodid auf $Ag_2Pt(CN)_4$ nicht erhalten werden. — Kristallbrei von morgenroten kleinen Nadeln. C. VON THANN (*Ber. Wien. Akad.* **31**, (1856) 13; *Ann.* **107**, (1858) 315). Rhombisch; dem Anscheine nach isomorph mit $K_2Pt(CN)_4$. Kombinationen eines rhombischen Prismas mit einem Pinakoid und dem dazu gehörigen Doma. Meist herrscht das Pinakoid vor, sodaß an den beiden Enden rechtwinklig durch die Domenkanten begrenzte Platten entstehen. Doch ist zuweilen auch das rhombische Prisma allein ausgebildet. U. Mk. deutliche braune Körper- und hell lasurblaue (sich von farblos bis dunkelstahlblau ändernde) Oberflächenfarbe. [Näheres im Original.] Fluoreszenz nicht wahrnehmbar. GRAILICH bei VON THANN. Zers. sich an der Luft sehr schnell, indem es sich dunkler färbt und zuletzt goldbraun wird. Geht bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad in C_2H_5OH und $H_2Pt(CN)_4$ (gef. 65.12 % Pt, ber. 65.13) über. Erhitzen im Probierrohr über offener Flamme zers. in $Pt(CN)_2$ und C_2H_5CN. Entflammt bei noch stärkerem Erhitzen und verglimmt unter Hinterlassung einer Pseudomorphose aus Pt. Langes Stehen über H_2SO_4 in der Leere führt allmählich in $H_2Pt(CN)_4$ über. Trocknes NH_3 verwandelt die trockne Verb., indem die Farbe von Morgenrot über Blau in Milchweiß übergeht, in $(NH_4)_2Pt(CN)_4$ (gef. 58.18 % Pt, ber. 58.58), wobei gleichzeitig Monoaethylamin gebildet wird. Sll. in W. unter Zers. in $H_2Pt(CN)_4$ und A. Sll. in A. zu einer neutralen Lsg. Teilweise l. in Ae. unter Hinterlassung eines gelben schmierigen Rückstands. Die mit dem vier- bis fünffachen Vol. Ae. versetzte konz. alkoh. Lsg. gibt nach Zusatz von überschüssigem wss. NH_3 nach wenigen Tagen farblose prachtvolle Nadeln von $[Pt(NH_3)_4]Pt(CN)_4$ [S. 451], während man aus der Mutterlauge $(NH_4)_2Pt(CN)_4,2H_2O$ (gef. in den aus der alkoh. Lsg. des trocknen Rückstands der Mutterlauge zuerst abgeschiedenen Kristallen 52.55 % Pt, ber. 52.94) und vielleicht $[Pt(NH_3)_2(C_2H_5CN)_2](CN)_2$ [S. 507] erhält. VON THANN.

		VON THANN.			
Pt	50.00	49.45	49.62	50.07	49.68
C	24.24	22.75	22.72	24.33	
N	14.14				14.09
H	3.54	3.67	3.64	3.79	
O	8.08				
$[Pt(C_2H_5.CN)_2(CN)_2],2H_2O$	100.00				

k[2,b]) *Dicyanodiaethylcarbylaminplatin.* $[Pt(C_2H_5.NC)_2(CN)_2]$. — In gleicher Weise darzustellen und von ganz ähnlichen Eigenschaften wie die Methyl-Verb. TSCHUGAEFF u. TEEARU (*a. a. O.*, 2647).

k[3]) *Di-x-di-tertiär-butylcarbylaminplatin.* $[Pt(C_4H_9.NC)_2X_2]$. **$Pt(C_4H_9.NC)_2$=M.** 1. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. (?) — Konnte einheitlich nicht erhalten werden. Beim Erhitzen von $[Pt(C_4H_9.NC)_4]PtCl_4$ geht die Zers. zu weit. TSCHUGAEFF u. TEEARU (*a. a. O.*, 572).

2. *Dicyano-Verbindung.* $[M(CN)_2]$. — 1. Man erwärmt die Lsg. von $[Pt(C_4H_9.NC)_4]Cl_2$, wobei sie zu einer gelben prächtig fluoreszierenden Gallerte, die bald kristallinisch wird, gesteht, saugt ab und krist. aus A. oder Chloroform um. — 2. Man läßt $Pt(CN)_2$ und das Carbylamin bei gewöhnlicher Temp. in wss.-alkoh. Lsg. aufeinander einwirken, filtriert vom roten Nd. [$[Pt(C_4H_9.NC)_4]Pt(CN)_4$, S. 475] ab und fällt mit W. aus. — Gelbe Nädelchen. Wird beim Erhitzen auf höhere Temp. weiß, dann mißfarben und endlich, ohne zu schm., zers. Unl. in W.; l. in Methylalkohol (in 100 g bei 25° 0.44 g). Ist ein Nichtelektrolyt. Leitfähigkeit der methylalkoh. Lsg. (1 g-Mol. in 500 l) bei 25° 0.65 reziproke Ohm. KCN macht Carbylamin frei. TSCHUGAEFF u. TEEARU (*a. a. O.*, 2643).

	Berechnet	TSCHUGAEFF u. TEEARU. Gefunden nach (1)			(2)
Pt	47.22	47.10		47.16	47.25
N	13.56		13.68	13.32	

l) Di-x-diphenylcyanid- und -carbylaminplatin. **$[Pt(C_6H_5.CN)_2X_2]$** und **$[Pt(C_6H_5.NC)_2X_2]$**. l[1]) *Di-x-dibenzonitrilplatin.* $[Pt(C_6H_5.CN)_2X_2]$. **$Pt(C_6H_5.CN)_2$ = M.** 1. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. *α*) *Allein.* — Man gibt zur wss. Lsg. von 2 g K_2PtCl_4 3 ccm Benzonitril in Ae., filtriert das erste, dunkelfarbige Prod. ab, läßt etwa 14 Tage stehen und wäscht mit W., A. und Ae. aus. K. A. HOFMANN u. G. BUGGE (*Ber.* **40**, (1907) 1776). Man erhitzt Benzonitril mit K_2PtCl_4-Lsg. unter häufigem Schütteln mehrere Tage auf 60° bis 70° und krist. aus Aceton um. L. RAMBERG (*Platinaföreningar af Fenylkarbylamin och Benzonitril, Lund* **1903**; *Ber.* **40**, (1907) 2585). — Blaßgelbe doppelbrechende Prismen, HOFMANN u. BUGGE; schlecht ausgebildete Prismen oder Blättchen. Schm. bei 219° bis 220° unter Zers. 100 g Aceton lösen bei 20° 0.657 g = 0.00139 Mol. Die Lsg. ist ziemlich unbeständig und scheidet eine braune amorphe M. ab, während in Lsg. freies Benzonitril bleibt. Beständiger ist die Lsg. in Chloroform, von dem bei Zimmer-Temp. 100 g etwa 3 g lösen. Die Lsg. wird beim Kochen zers. Deshalb werden bei Best. des Mol.-Gew. zwischen 345 und 395 schwankende Werte (statt 472) gef. RAMBERG. L. in h. NaOH-, schneller in w. KCN-Lsg. unter Abspaltung von Benzonitril. Säuren (auch konz. H_2SO_4) greifen verhältnismäßig langsam an. $AgNO_3$ wirkt selbst nach 24 Stunden nicht sichtbar ein. HOFMANN u. BUGGE. Konz. H_2SO_4 zers. schon bei Zimmer-Temp. unter Entw. von HCl und löst beim Erhitzen auf dem Wasserbad unter lebhafter Gas-Entw. zu einer klaren Lsg., die sich aber bald unter Abscheidung von braunen Flocken zers. Kühlt man die noch klare Lsg. schnell ab und träufelt in KCl-Lsg. ein, so erhält man, ohne B. erheblicher Mengen von amorphen Neben-Prodd., die Verb. zurück. KJ jedoch bildet nicht reines $[MJ_2]$, sondern ein Gemenge von $[MCl_2]$ und $[MJ_2]$. Cl gibt beim Einleiten in eine Lsg. der Verb. in Chloroform $[Pt(C_6H_5CN)_2Cl_4]$. [S. dieses.] Ll. in h. Benzonitril. Aus der Lsg. beim Erkalten gelbe kleine Nädelchen von derselben Zus. Sie schm. auch bei 219° bis 220° und sind stärker l. in Aceton (100 g lösen bei 20° 1.1 bis 1.3 g). (Wegen der Zersetzlichkeit der Verb. steigt die scheinbare Löslichkeit mit der Zeit.) Nach

Lösen dieser Kristalle in h. Aceton werden beim Erkalten Kristalle vom Habitus der ursprünglichen Verb. und gleicher Löslichkeit wie diese (0.70 g in 100 g Aceton bei 20°) erhalten. Doch scheidet sich beim freiwilligen Verdampfen des Lösungsmittels neben diesen Kristallen eine kleine Menge gelber Nädelchen aus, von denen 100 g Aceton bei 20° 1.35 g lösen. Danach scheint die Verb. zwei isomere Formen zu bilden, die aber nur wenig verschieden sind und leicht ineinander übergeführt werden können. RAMBERG. [Bei der isomeren Form handelt es sich höchst wahrscheinlich um $[Pt(C_6H_5CN)_4]PtCl_4$. L.].

	Berechnet	HOFMANN u. BUGGE. Gefunden			RAMBERG.
Pt	41.12	41.98			41.36
H	2.12			2.40	
C	35.75			36.11	
N	5.95				5.95
Cl	14.98		15.27		14.99

β) *Mit 2 Mol. Chloroform.* $[MCl_2],2CHCl_3$. — Aus der Lsg. von α) in Chloroform. — Blaßgelbe Tafeln. Verwittert an der Luft bald unter Abgabe von Chloroform. — Gef. 33.57% $CHCl_3$ (ber. 33.59). RAMBERG.

γ) *Mit 2 Mol. Benzol.* $[MCl_2],2C_6H_6$. — Aus der Lsg. von α) in h. Bzl. — Gelbe bald verwitternde Kristalle. — Gef. 24.6% C_6H_6 (ber. 24.9). RAMBERG.

2. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2]$. α) *Allein.* — Man erhitzt Benzonitril (2 Mol.) mit einer Lsg. von K_2PtCl_4 (1 Mol.) und KBr (etwas mehr als 4 Mol.) unter häufigem Schütteln andauernd auf 60° bis 70°, wäscht den gelben Nd. mit W. und A. und krist. aus sd. Aceton um. — Orangegelbe Tafeln oder Prismen. Schmp. 218° bis 220°. L. in Aceton (in 100 g bei 20° 0.829 g = 0.00148 Mol.) L. in Chloroform. Ll. in sd. Benzonitril. Aus dieser Lsg. beim Erkalten goldgelbe feine Nadeln oder Prismen von derselben Zus. und demselben Schmp. wie vorher; aber verschieden nach Farbe und Kristallform, auch etwas leichter l. in Aceton (0.89 g in 100 g bei 20°). [Wohl $[Pt(C_6H_5CN)_4]PtBr_4$. L.] Aus der Lsg. der goldgelben Nadeln in h. Aceton beim Erkalten teils orangegelbe Tafeln, teils goldgelbe feine Nadeln. Danach weist auch $[MBr_2]$ (wie $[MCl_2]$) zwei sehr leicht ineinander übergehende Formen auf. Die Lsg. in Chloroform gibt mit Br sogleich einen Nd. von $[Pt(C_6H_5CN)_2Br_4]$. [S. dieses]. RAMBERG (*a. a. O.*, 2586).

	Berechnet	RAMBERG. Gefunden	
Pt	34.73	34.82	34.98
Br	28.51		28.16

β) *Mit 2 Mol. Chloroform.* $[MBr_2],2CHCl_3$. — Aus der Lsg. von α) in Chloroform. — Gelbe bald verwitternde Tafeln. — Gef. 30.16% $CHCl_3$ (ber. 29.85). RAMBERG.

3. *Dijodo-Verbindung.* $[MJ_2]$. (?) — Konnte nicht dargestellt werden, da es sehr schnell in PtJ_2 und Benzonitril zerfällt. RAMBERG (*a. a. O.*, 2586).

1[2]) *Di-x-diphenylcarbylaminplatin.* $[Pt(C_6H_5.NC)_2X_2]$. $Pt(C_6H_5.NC)_2 = M$.
1. *Dinitrito-Verbindung.* $[M(NO_2)_2]$. — Man gießt eine Emulsion von Phenylcarbylamin in kleinen Anteilen unter Schütteln in wss. $K_2Pt(NO_2)_4$, wobei man vorteilhaft den bei jeder Zugabe entstehenden Nd. sogleich abfiltriert, wäscht mit W., A. und etwas Aceton, löst in sd. Aceton und läßt erkalten. Aus der Mutterlauge bei schnellem Verdampfen unter vermindertem Druck noch weitere Ausbeute. Die gelben langen haarfeinen glänzenden Nadeln verlieren beim Herausnehmen aus der Lsg. Kristallaceton und werden rot. — Dunkelrote

glänzende Kristalle mit grünem Metallglanz an gewissen Flächen. Wird im Kapillarrohr bei 100° bis 110° gelb, beim Erkalten wieder rot; bei 155° bis 160° ohne zu schm. zers. Swl. in A. und Chloroform. Das beste Lösungsmittel ist Aceton. 100 g Aceton lösen bei 20° (wegen der Unbeständigkeit der Verb. wahrscheinlich etwas weniger als) 0.51 g = 0.00103 Mol. Die gelbbraune Lsg. zers. sich schnell. — Gef. 39.40% Pt, 11.24 N (ber. 39.51, 11.39). RAMBERG (*a. a. O.*, 2583).

2. *Dichloro-Verbindung.* [MCl_2]. *α) Farbloses.* — Aus [$Pt(C_6H_5.NC)_4$]$PtCl_4$ bei 4- bis 6-stündigem Kochen mit dem 70- bis 80-fachen Gew. Chloroform am Rückflußkühler. — Farblose glänzende monokline Kristalle. RAMBERG (*a. a. O.*, 2580). Monoklin. a : b : c = 1.1113 : 1 : 0.8391. β = 101° 53′. a{100}, c{001}, p{110}, m{$\bar{2}$01}, w{201}, o{$\bar{1}$11}, x{$\bar{2}$11}. Kristalle gewöhnlich in allen Richtungen ziemlich gleich ausgebildet, zuweilen tafelartig nach der Basis, oder prismatisch nach der c-Achse. (100) : (001) = 78° 7′, (100) : (110) = 47° 24′, (110) : ($\bar{1}$11) = 45° 25′, (110) : (001) = 81° 57′, ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$1$\bar{1}$) = 72° 28′, (100) : ($\bar{1}$11) = 66° 46′, (001) : ($\bar{2}$01) = 65° 8′, (001) : (201) = 48° 30′, ($\bar{1}$11) : ($\bar{2}$01) = 42° 13′, (100) : ($\bar{2}$11) = 44° 21′. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach (001), deutliche nach (110). Optische Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene. [Im Original Druckfehler?] J. E. STRANDMARK bei RAMBERG. Unl. in W.; swl. in A., etwas leichter in Bzl. und Aceton; am besten l. in Chloroform, wovon 100 g bei 20° 0.797 g (= 0.00169 Mol.), bei Siedehitze etwa 1.5 g lösen. Das Mol.-Gew. ergibt sich aus der Sdp.-Erhöhung der Lsg. in Chloroform zu 468, 471 und 434 (statt 471.9). Schmp. 257° bis 258°. Konz. H_2SO_4 entwickelt aus der fein gepulverten Verb. schon bei Zimmer-Temp. HCl, bei vorsichtigem Steigern der Temp. bei 85° bis 90° sehr lebhaft Gas. Die Entw. hört bei 100° bis 110° auf (die Lsg. ist dann farblos) und setzt bei etwa 150° aufs neue ein; bei 190° unter Aufschäumen völlige Zers. Aus der Lsg. der Verb. in konz. H_2SO_4 (durch etwa 5 Minuten langes Erhitzen auf 110° bis 115° mit dem dreifachen Gew. der Säure) setzen sich beim Erkalten farblose warzenförmig gruppierte Nädelchen ab, die sich von der anhaftenden H_2SO_4 nicht völlig trennen lassen, da sie sich bei Berührung mit den verschiedensten Fll. zers. (Gef. in einem durch Aufstreichen auf Porzellan möglichst von H_2SO_4 befreiten Prod. 27.88% Pt, 7.61 Cl und 30.69% Pt, 8.35 Cl, woraus Pt : Cl = 2.00 : 3.00). Diese Nädelchen bilden mit KCl wieder [MCl_2] zurück, geben mit KJ die Verb. [MJ_2] in fast quantitativer Ausbeute (gef. 1.4, ber. 1.5 g), mit KBr aber ein Gemisch von [MCl_2] und [MBr_2] in fast aeq. Mengen (vielleicht eine Verb. [$Pt(C_6H_5.NC)_2ClBr$]) und mit KSCN ein Gemisch von [MCl_2] und (vorwaltend) [$M(SCN)_2$]. KSCN in konz. wss. Lsg. tauscht beim Erhitzen mit der fein gepulverten Verb. im Wasserbad SCN langsam gegen Cl aus. $AgNO_3$ und Ag_2SO_4 zers. weitgehend. — Gef. 41.31% Pt, 2.26 H, 6.01 N, 35.96 C, 15.03 Cl (ber. 41.28, 2.14, 5.95, 35.60, 15.03). RAMBERG.

β) Violettes (?) — Ist [$Pt(C_6H_5.NC)_4$]$PtCl_4$ [S. 475]. L. TSCHUGAEFF u. P. TEEARU (*Ber.* **47**, (1914) 368).

3. *Dibromo-Verbindung.* [MBr_2]. *α) Farbloses.* — Aus [$Pt(C_6H_5.NC)_4$]$PtBr_4$ durch Kochen mit Chloroform oder Erhitzen auf 110°. — Aus Chloroform farblose glänzende Kristalle. RAMBERG (*a. a. O.*, 2581). Monoklin. a : b : c = 1.1303 : 1 : 0.8496. β = 101° 29′. Mit [MCl_2] vollständig isomorph. a{100}, c{001}, p{110}, m{$\bar{2}$01}, w{201}, o{1$\bar{1}$1}, x{$\bar{2}$11}. Gewöhnlich tafelartig nach der Basis (001), zuweilen prismatisch nach der c-Achse. (100) : (001) = 78° 31′, (100) : (110) = 47° 56′, (110) : (111) = 45° 5′, (001) : (110) = 82° 15′, (001) : ($\bar{2}$01) = 64° 35′, (001) : (201) = 48° 17′, (100) : (111) = 66° 54′, (100) : ($\bar{2}$11) = 44° 32′, (111) : (111) = 72° 58′, ($\bar{2}$11) : ($\bar{2}$11) = 54° 3′. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach (001) und (110). Optische Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene. [Druckfehler im Original.] STRANDMARK bei RAMBERG. Schmp. 245°. K. konz. H_2SO_4 greift nicht an; beim Erwärmen entweichen Br und HBr. 100 g Chloroform lösen bei 20° 1.29 g (= 0.00230 Mol.). RAMBERG.

	Berechnet	Ramberg. Gefunden	
Pt	34.73	34.78	34.83
Br	28.51		28.56

β) *Braunviolettes* (?) — Ist $[Pt(C_6H_5.NC)_4]PtBr_4$ [S. 476]. Tschugaeff u. Teearu.

4. *Dijodo-Verbindung.* $[MJ_2]$. — Man trägt das aus $[MCl_2]$ mit konz. H_2SO_4 erhaltene Prod. in wss. KJ-Lsg. ein und krist. aus Chloroform um. — Gelbe Kristalle; aus heiß gesättigten Lsgg. beim schnellen Abkühlen manchmal haarfeine, sich jedoch bald in die stabile Kristallform umwandelnde Nadeln. Ramberg (*a. a. O.*, 2582). Monoklin. a:b:c = 0.554:1:0.369. $\beta = 99^\circ 19'$. Mit $[MCl_2]$ nicht isomorph, trotz der weitgehenden Aehnlichkeit in den kristallographischen Konstanten, falls man die a- und c-Achse des Jodids verdoppelt. c{001}, p{110}, w{021}, o{111}, v{$\bar{1}$11}, x{221}. Pyramide {221} immer ganz schmal. Ausbildung prismatisch nach der c-Achse. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach {110}, weniger deutliche nach {001}. Optische Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene. Eine Mittellinie nahezu senkrecht zur Basis. [Druckfehler im Original.] Strandmark bei Ramberg. Schmp. 241°. 100 g Chloroform lösen bei 20° 6.37 g (= 0.00972 Mol.). Wss. KCN-Lsg. greift die Verb. ebenso leicht wie $[MCl_2]$ und $[MBr_2]$ unter Abspaltung von Phenylcarbylamin an. Die gelinde erwärmte Lsg. in Chloroform gibt nach dem Versetzen mit J beim Erkalten $[M(J_3)_2]$. Ramberg.

	Berechnet	Ramberg. Gefunden	
Pt	29.75	29.72	29.52
J	38.78		38.37

5. *Ditrijodo-Verbindung.* $[M(J_3)_2]$.[?] — Man versetzt die gelinde erwärmte Lsg. von $[MJ_2]$ in Chloroform mit J und läßt erkalten. — Tief purpurrote fast schwarze Nadeln. Gibt J schon bei Zimmer-Temp. ab. — Gef. 16.81 % Pt, 66.12 J (ber. 16.76, 65.50). Ramberg.

m) Di-x-diamidoessigsäureplatin und Verbb. der Ester u. des Acetals. m[1]) *Di-x-diamidoessigsäureplatin.* $[Pt(NH_2.CH_2.COOH)_2X_2]$. **$Pt(NH_2.CH_2.COOH)_2$ = M.** — G. Wallin (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **49**, (1892) 21) faßt die Verbb. als chlorwasserstoffsaure Salze von Platoglycin [s. $[Pt(NH_2.CH_2.COO)_2]$ bei den inneren Komplexsalzen des Typus $[PtA_2X_2]$], das er als $(OHCO.CH_2.NH)_2Pt$ formuliert, auf, also als $(HOCO.CH_2.NH.HCl)_2Pt$.

1. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. α) *Wasserfrei.* — B. s. bei β). — Swl. in W., bis 2 Mol. H_2O aufgenommen sind. Wallin.

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Bildet sich bei Einw. von Glycin und K_2PtCl_4 aufeinander. Wallin (*a. a. O.*, 23). — Man kocht $[Pt(NH_2CH_2COO)_2]$ eine Stunde mit ziemlich konz. HCl, verd. mit sd. W., filtriert und läßt kristallisieren. Aus der Mutterlauge beim Konz. neue Mengen der Verb. Doch färbt sich die Lsg. zum Schluß wegen beginnender Zers. rot. Wallin (*a. a. O.*, 24). — Gelbe Prismen oder Würfel. Verliert das H_2O bei 100°. Schm. unter Aufblähen und Schwärzung bei 212°. Zll. in k. W., noch leichter l. in w. Die Zers. der wss. Lsg. in HCl und $[Pt(NH_2CH_2COO)_2]$ läßt sich durch einige Tropfen HCl vermeiden. Wl. in HFl; krist. aus der Lsg. unverändert aus. $KHFl_2$ gibt beim Kochen $[Pt(NH_2CH_2COO)_2]$. Wallin (*a. a. O.*, 28).

	Berechnet		Wallin. Gefunden			
Pt	195	46.87			46.95	
2N	28	6.73				6.94
4C	48	11.53	11.76	11.43		
10H	10	2.4				2.74
2Cl	71	17.06			16.53	
$2H_2O$	36	7.96	8.02	8.00		

2. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2],2H_2O$. — Aus $[Pt(NH_2CH_2COO)_2]$ durch die ber. Menge KBr und H_2SO_4 oder aus $[MCl_2]$ durch KBr und etwas HBr. — Gelbe lange Nadeln. — Gef. 38.82 % Pt, 6.65 H_2O (ber. 38.61, 6.68). WALLIN (*a. a. O.*, 29).

3. *Dijodo-Verbindung.* $[MJ_2],2H_2O$. — Orangegelbe, bei etwa 165° schwarz werdende, bei 183° unter Zers. schm. Nadeln. — Gef. 32.43 % Pt, 5.65 H_2O (ber. 32.55, 5.66). WALLIN.

m²) *Dichlorodiamidoessigsäuremethylesterplatin.* $[Pt(NH_2.CH_2.COOCH_3)_2Cl_2]$. — Darst. entsprechend m³). — Gelbweiß. Wird bei 200°, ohne zu schm., zers. Unl. — Gef. 44.13 % Pt (ber. 43.91). WALLIN (*a. a. O.*, 31).

m³) *Di-x-diamidoessigsäureaethylesterplatin.* $[Pt(NH_2.CH_2.COOC_2H_5)_2X_2]$. **$Pt(NH_2.CH_2.COOC_2H_5)_2$ = M.** 1. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. — Man leitet unter Erwärmen auf dem Wasserbad in einen Kolben mit pulverisiertem wasserfreiem $[Pt(NH_2CH_2COO)_2]$ und abs. A. gasförmiges HCl, bis die Lsg. durch beginnende Zers. rot wird, und läßt abkühlen. — Gelbe wasserfreie Nadeln. Schmp. 173°. Unl. selbst in w. W. und A.; l. in w. mit HCl versetztem A. und in Amidoessigsäureaethylester. Wasser bildet beim andauernden Kochen $[Pt(NH_2CH_2COO)_2]$. Verbb. mit Sauerstoffsäuren konnten nicht erhalten werden. Beim Schütteln mit $AgNO_3$ oder beim Kochen damit wird $[Pt(NH_2CH_2COO)_2]$ gebildet, das als $[Pt(NH_2CH_2COOH)_2Cl_2]$ dem gefällten AgCl mit HCl entzogen werden kann. KBr und KJ geben beim Kochen die Dibromo- und die Dijodo-Verb. als gelbe unl., so nur schwierig rein darstellbare Körper. — Gef. 40.95 % Pt, 19.79 C, 3.79 H, 14.69 Cl (ber. 41.31, 20.33, 3.81, 15.04). WALLIN (*a. a. O.*, 30).

2. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2]$. — Aus Verb. 1. durch Kochen mit KBr. — Gelb. Schmp. 190°. — Enthielt wohl unverändertes Dichlorosalz. — Gef. 35.98 % Pt (ber. 34.76). WALLIN (*a. a. O.*, 31).

m⁴) *Dichlorodiaminoacetalplatin.* **$[Pt(NH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2)_2Cl_2]$.** *Cis-Verbindung.* — Man gibt zu verd. K_2PtCl_4-Lsg. Aminoacetal und krist. den Nd. aus sd. A. um. — Gelbe Nadeln. Schmp. 133°. Zll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die mol. Leitfähigkeit zeigt, daß die Verb. kein Elektrolyt ist. Sie beträgt für die Lsg. in Methylalkohol für die Verd. v = 100 bzw. 1000 0.78 bzw. 2.35. Ist in Lsg. stark polymerisiert (gef. für das Mol.-Gew. 2026 in 2.3 %ig. Lsg. in Bzl., 2038 in 0.9 %ig. Lsg. in Aethylenbromid (ber. 532)). Cl wird durch $AgNO_3$ nur sehr schwer gefällt. L. TSCHUGAEFF u. B. ORELKIN (*Compt. rend.* **155**, (1912) 1021). [Analysen fehlen.]

n) Dichlorodithiacetamidplatin. **$[Pt(CH_3.CS.NH_2)_2Cl_2]$.** — Man vermischt Lsgg. von Thiacetamid und K_2PtCl_4 in der Kälte. Aus der Mutterlauge fällt auf Zusatz von HCl die Verb. mit 4 Mol. Thiacetamid aus. — Rötlichgelber Nd. von mkr. dendritischen Kristallen. Das feuchte wird leicht zers. Aehnelt in seinen Eigenschaften sehr dem $[Pt(CS(NH_2)_2)_2Cl_2]$. — Gef. (unrein) 45.54 % Pt (ber. 47.87). N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] **51**, (1895) 249; *J. russ. phys. Ges.* **25**, (1893) 565; *C.-B.* **1894** I, 460 [II]).

o) Dichlorodithioharnstoffplatin **$[Pt(CS(NH_2)_2)_2Cl_2]$** und Triaethylderivat. o¹) *Dichlorodithioharnstoffplatin.* — Man vermischt k. gesättigte Lsgg. von Thioharnstoff und überschüssigem K_2PtCl_4 und wäscht mit W., A. und Ae. Die Darst. gelingt, besonders in größerem Maßstabe,

nicht immer. — Rotgelber (fleischroter) Nd. von kleinen blättrigen Kristallen. Das trockene läßt sich lange ohne Zers. aufbewahren. Unl. in W. Beim Stehen unter W. oder Aufbewahren in feuchtem Zustande tritt allmählich Zers. und B. von $[Pt(CS(NH_2)_2)_4]Cl_2$ ein. Aus der Lsg. fällen HCl und H_2SO_4 gelbe amorphe in W. l. Ndd. Beim Erwärmen mit W. erfolgt die Zers. sehr schnell. Gibt beim Stehen mit Pyridin $[Pt(C_5H_5N)_2(CS(NH_2)_2)_2]Cl_2$ [S. 514]. N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] **50**, (1894) 495 [I]; II).

	Berechnet	KURNAKOFF. Gefunden	
Pt	46.65	46.71	46.41
Cl	16.99		16.13

o²) *Dichloroditriaethylthioharnstoffplatin.* $[Pt(CS.N_2H(C_2H_5)_3)_2Cl_2]$. — Man tropft zu der Triaethylthioharnstoff-Lsg. K_2PtCl_4-Lsg. und wäscht den gelben amorphen Nd., der sich beim Stehen allmählich in ein körniges Pulver verwandelt, mit W., A. und Ae. — Wird beim Stehen mit W. sehr langsam und in sehr geringem Maße zers. KURNAKOFF (I, 500).

	Berechnet	KURNAKOFF. Gefunden				
Pt	33.28	33.28	32.98	33.01		
Cl	12.11				11.84	11.99

A³. *Carbonylverbindungen.*

a) Dichlorodicarboxylplatin. **$[Pt(CO)_2Cl_2]$.** — Nach P. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **70**, (1870) 1134, bzw. 1287) *Dicarbonylchloroplatinit bzw. Platosodicarbonylchlorid.* S. a. A. J. FERREIRA DA SILVA (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 835). — 1. Man verwandelt Platinschwamm in einem 1 m langen und 1 bis 1.5 cm weiten Glasrohr im Oelbade durch Erhitzen in trocknem Cl auf 240° bis 250° in $PtCl_2$ und erhitzt dieses ebenso in trocknem CO oder in einem Gemisch von CO und CO_2. Das erhaltene gelbe, teils kristallinische, teils flockige oder geschm. Gemenge von $[Pt(CO)_2Cl_2]$ und von $(PtCl_2)_2(CO)_3$ (das durch die kleinste Spur Feuchtigkeit unter Abscheidung von Pt geschwärzt, durch Zusatz von W. lebhaft in HCl, CO_2 und chlorhaltigen Platinmohr zers. wird) oder die aus diesem Gemenge erhaltene Verb. $[Pt(CO)Cl_2]_2$ erhitzt man in trocknem CO auf 150°, wobei Verb. a) langsam sublimiert. — 2. Man läßt den am schwierigsten l. Anteil des Rohprodukts aus CCl_4 krist. SCHÜTZENBERGER (*a. a. O.*, 1134; *Bull. soc. chim.* [2] **14**, (1870) 17; *Ann. Chim. Phys.* [4] **21**, (1870) 350; *J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 144). — Nach (1) weiße Nadeln. Schm. bei 140° zur gelben durchsichtigen Fl., die zu langen schönen Nadeln erstarrt. Verliert bei 210° CO und geht in $(PtCl_2)_2(CO)_3$ über. In einer Atm. von CO erfolgt diese Umwandlung viel schwieriger. Trocknes Cl bildet bei 150° Kohlenstoffoxychlorid und eine rote geschm. M., die erst bei 120° erstarrt und dieselbe Zus. wie Verb. $[Pt(CO)Cl_2]_2$ hat (gef. 66.4% Pt, 22.4 Cl; ber. 66.67, 23.90). SCHÜTZENBERGER. Schäumt nach dem Schmelzen an trockner Luft auf, erstarrt dann, schm. nochmals bei 190° (dem Schmp. von $[Pt(CO)Cl_2]_2$) und zers. sich bei wenig höherer Temp. Auch in der Leere beim Erhitzen teilweise zers. H reduziert beim Schmp. sofort. In Cl erfolgt das Schmelzen schon bei 80° bis 90°. Die M. schäumt dann auf, erstarrt wieder bei 115° und schm. nochmals bei 140° unter Zers. Die Dampfdichte konnte nicht bestimmt werden. In trocknen Gasen (Luft, CO, CO_2, selbst Cl) beständig. Gasförmiges $COCl_2$ bildet kleine Tröpfchen einer gelben Fl., wahrscheinlich einer Lsg. der Verb. in verdichtetem $COCl_2$. Fl. $COCl_2$ löst die Verb. beim Erhitzen im zugeschm. Rohr und läßt sie in der Kälte wieder auskristallisieren. W. PULLINGER (*J. Chem.

Soc. 59, (1891) 598; *Ber.* 24, (1891) 2292). Feuchtigkeit schwärzt sogleich unter Abscheidung von Pt. W. zers. nach $[Pt(CO)_2Cl_2] + H_2O = 2HCl + Pt + CO + CO_2$, SCHÜTZENBERGER; sehr leicht unter Schwärzung, indem etwa die Hälfte des Pt in Lsg. geht, während die andere sich als ein schwarzes Pulver, das nicht aus metallischem Pt besteht, niederschlägt. Nach dem Schmelzen und Wiedererstarren weniger hygroskopisch als in losen Kristallen. PULLINGER. Verliert beim Behandeln mit HCl ein Mol. CO und liefert so eine Lsg. von $[Pt(CO)Cl_2]_2$. F. MYLIUS u. F. FOERSTER (*Ber.* 24, (1891) 2427). Unverändert l. in CCl_4, doch viel schwieriger als $(PtCl_2)_2(CO)_3$. SCHÜTZENBERGER.

			SCHÜTZENBERGER. (1)	(2)
Pt	198	60.92	60.81	60.87
2C	24	7.39	7.11	
2O	32	9.85		
2Cl	71	21.84		22.70
$[Pt(CO)_2Cl_2]$	325	100.00		

b) Dichlorodicarbonylchloridplatin. $[Pt(COCl_2)_2Cl_2]$.[?] — Nach PULLINGER *Phosgenplatinchlorür* oder *-chlorid* mit den Formeln $PtCl_2$, $2COCl_2$ oder

$$Cl{-}CO{\overset{Cl}{\underset{Cl}{>}}}Pt{\overset{Cl}{\underset{Cl}{<}}}CO{-}Cl$$

oder auch $Cl_3{=}\overset{CO-CO}{\overset{\diagdown\diagup}{Pt}}{=}Cl_3$. — Man erhitzt Platinschwamm im Verbrennungsrohr im Gasofen auf 250° zuerst in Cl, dann in CO. Konnte nicht erhalten werden beim Erhitzen von $PtCl_2$ in $COCl_2$ oder von $PtCl_4$ in CO. — In der Hitze lebhaft rot, in der Kälte kanariengelb kristallinisch; aus W. gelbe kleine Kristalle. Luftbeständig. Etwas hygroskopisch, gibt aber die aufgenommene Feuchtigkeit bei 105° (bei dieser Temp. wurde die analysierte Probe getrocknet) vollständig wieder ab. Entwickelt beim starken Erhitzen Cl und $COCl_2$. L. in W.; wl. in A.; fast unl. in CCl_4. PULLINGER.

		PULLINGER.		
Pt	42.01	40.36	woraus nach Ab-	42.12
CO	12.08	10.74	zug von 4.19%	11.32
Cl	45.89	44.71	H_2O sich ergibt	46.66
$[Pt(COCl_2)_2Cl_2]$	100.00	95.81		100.00

A[4]. *Schwefelverbindungen.*

a) Di-x-dialkylsulfinplatin. $[Pt((C_nH_{2n+1})_2S)_2X_2]$. a[1]) *Di-x-dimethylsulfinplatin.* $[Pt((CH_3)_2S)_2X_2]$. $Pt((CH_3)_2S)_2 = M$. 1. *Dihydroxo-Verbindung.* $[M(OH)_2]$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platomethylsulfinhydrat.* — Die Lsg. von trans-$[M(SO_4)],2H_2O$ gibt nach dem Versetzen mit $Ba(OH)_2$ eine gelbliche alkal. reagierende Fl. und beim freiwilligen Verdunsten einen bräunlichen halbfesten Rückstand. — Analysenrein nicht erhalten. C. ENEBUSKE (*Lunds Årsskr.* [II] 22, (1886/87) No. 2, 33 [I]) und bei CHR. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 362 [II]).

2. *Dinitrito-Verbindung.* $[M(NO_2)_2]$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platomethylsulfinnitrit.* — 1. Man schüttelt verd. $K_2Pt(NO_2)_4$-Lsg. mit der ber. Menge $(CH_3)_2S$, filtriert, wäscht mit W. und Ae. und trocknet über $CaCl_2$. L. TSCHUGAEFF u. W. CHLOPIN (*Z. anorg. Chem.* 82, (1913) 415). — 2. Aus

$[M(SO_4)]$-Lsg. durch KNO_2 in geringer Menge. Ueberschüssiges KNO_2 zers. vollständig. ENEBUSKE (I, 32; II, 361). — 3. Man schüttelt $[Pt((CH_3)_2S)_4]PtCl_4$ in der Kälte andauernd mit überschüssiger $NaNO_2$-Lsg., wäscht aus und trocknet. TSCHUGAEFF u. CHLOPIN. — Nach (1) farbloser Nd., TSCHUGAEFF u. CHLOPIN, nach (2) rein weiße kleine Tafeln. ENEBUSKE. Ll. in h. W., TSCHUGAEFF u. CHLOPIN, und Chloroform, ENEBUSKE, TSCHUGAEFF u. CHLOPIN; viel weniger l. in A.; völlig unl. in Ae. Versetzt man die Lsg. in überschüssigem $(CH_3)_2S$ mit $K_2Pt(NO_2)_4$, so krist. die Verb. unverändert wieder aus. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ reagiert nicht. TSCHUGAEFF u. CHLOPIN.

		TSCHUGAEFF u. CHLOPIN.		ENEBUSKE.
	Berechnet	Gefunden		
		nach (1)		(2)
Pt	47.43	47.30	47.44	47.42
N	6.81	6.70		

3. *Dinitrato-Verbindung.* $[M(NO_3)_2]$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platomethylsulfinnitrat.* — Aus trans-$[MCl_2]$ und $AgNO_3$ beim freiwilligen Verdunsten. — Bräunliche Krusten von kleinen Nadeln. Schm. unter Zers. bei 156°. ENEBUSKE (I, 31; II, 361).

	Berechnet		ENEBUSKE. Gefunden	
Pt	44.02	44.45	45.21	45.77
S	14.45		12.76	13.33

4. *Sulfato-Verbindung.* $[M(SO_4)],2H_2O$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platomethylsulfinsulfat.* — Aus den Halogen-Verbb. und Ag_2SO_4 beim freiwilligen Verdunsten. — Gelbliche Kristallkrusten. Schmp. 91°. Ll. in Wasser. ENEBUSKE (I, 30; II, 361).

	Berechnet	ENEBUSKE. Gefunden	
Pt	43.24	43.23	43.26
S	21.28	20.06	19.62
H_2O	7.98	7.30	

5. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. — *Bzw. Platomethylsulfinchlorid.* — α) *Darstellung und Allgemeines.* — Schüttelt man K_2PtCl_4-Lsg. mit 2 Mol. $(CH_3)_2S$, so bildet sich ein lichtrotes körniges, auch in Chloroform völlig unl. Prod. Aus der Lsg. scheiden sich teils citronengelbe durchsichtige monokline, teils in geringerer Menge schwefelgelbe undurchsichtige quadratische Kristalle ab. Wirkt $(CH_3)_2S$ bei 50° bis 60°, so bilden sich die gelben Körper sogleich. — Die drei Prodd. haben die obige Zus., sodaß drei Isomere anzunehmen wären. Die rote unl. Verb. hat abweichenden Charakter, während die beiden gelben l. wie die entsprechenden Aethyl-Verbb. zusammengesetzt sein dürften. Welche von beiden als Cis-Verb. aufzufassen ist, bleibt dahingestellt. Vielleicht sind die beiden gelben Körper dieselbe Verb., nur mit oder ohne Kristallchloroform. ENEBUSKE (I, 10; II, 358). S. a. die kristallographischen Angaben von HAMBERG bei KLASON (*Ber.* 28, (1895) 1493).

β) *Trans* [?] *-Verbindung.* β¹) *Allein.* — Bildet sich beim Erhitzen von $[Pt((CH_3)_2S)_4]PtCl_6$ auf 110° bis 115° im Gemenge mit $[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_4]$ und ist davon durch Kristallisation aus Chloroform trennbar. — Schmp. 157°. L. in W. und daraus umkristallisierbar. — Gef. 49.66% Pt (ber. 49.98). L. TSCHUGAEFF u. J. BENEWOLENSKY (*Z. anorg. Chem.* 82, (1913) 422).

β²) *Mit Kristallchloroform.* $[MCl_2],CHCl_3$. — *Bzw. β-Chlorid.* — Aus der nach α) erhaltenen Chloroform-Lsg. lichtgelbe quadratische, unter Verlust des Chloroforms bald matt werdende Tafeln. ENEBUSKE (I, 24; II, 359). Tetragonal bipyramidal. a : c = 1 : 2.5818. Tafeln nach c{001} mit o{111}. (111) : ($\bar{1}\bar{1}1$) = *149°22'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 86°0'. Negative Doppelbrechung. M. WEIBULL

(*Z. Kryst.* **14**, (1888) 116). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, *Leipzig* **1906**, I, 270). Schmp. 159°. Die Schmelze gibt bei Lösen in Chloroform β^2) und γ). ENEBUSKE.

	Berechnet	ENEBUSKE. Gefunden	
Pt	50.00	46.69	
S	16.41	16.53	
C	12.31		11.33
H	3.08		2.88
Cl	18.20	18.53	

γ) *Cis* [?] *-Verbindung.* — *Bzw.* *α-Chlorid.* $Cl.Pt.((CH_3)_2S)_2.Cl$. — Aus der nach α) erhaltenen Chloroform-Lsg. in citronengelben durchsichtigen monoklinen Kristallen. ENEBUSKE (I, 20; II, 359). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.8788 : 1 : 1.4060. β = 120° 11. Tafelförmig nach c{001}, mit r{20$\bar{1}$}, p{110}, o{$\bar{1}$11}. (001):($\bar{2}$01) = *79° 10'; (001):($\bar{1}$11) = *65° 38'; (001):(110) = 74° 43½'; ($\bar{1}$11):($\bar{1}\bar{1}$1) = *107° 4'. (110):(1$\bar{1}$0) = 116° 47'; ($\bar{2}$01):($\bar{1}$11) = 60° 9'; ($\bar{2}$01):($\bar{1}$10) = 66° 42½'. Vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu {010}, nahezu parallel der c-Achse. b-Achse ist stumpfe Bisectrix. Achsenwinkel 28° bis 30° in Glas. $\varrho > v$. WEIBULL (*a. a. O.*, 118). Nach GROTH. Schm. bei 159°. Die Schmelze gibt beim Lösen in Chloroform β^2) und γ). ENEBUSKE.

	Berechnet	ENEBUSKE. Gefunden	
Pt	50.00	50.01	50.00
S	16.41	16.17	15.89
Cl	18.20	17.27	

δ) *Enebuske's γ-Chlorid.* — Ist $[Pt((CH_3)_2S)_4]PtCl_4$ [S. 483]. L. TSCHUGAEFF u. W. SUBBOTIN (*Ber.* **43**, (1910) 1201).

ε) *Mit Dichloromethylsulfinplatin.* $[MCl_2],[Pt((CH_3)_2S)Cl_2]$. — Ist $[Pt((CH_3)_2S)_3Cl]Cl,PtCl_2$ [S. 517]. J. PETRÉN (*Om Platinaethylseleninföreningar*, *Dissert.*, *Lund* **1898**, 47).

6. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2]$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platomethylsulfinbromid.* — Aus der Lsg. von $[M(NO_3)_2]$ oder $[M(SO_4)]$ durch KBr. ENEBUSKE (I, 27; II, 360). — 2. Aus $[Pt((CH_3)_2S)_4]PtBr_4$ beim Stehen an der Luft oder, neben $[Pt(NH_3)_4]PtBr_4$, bei Einw. von $[Pt(NH_3)_4]Br_2$. L. TSCHUGAEFF u. D. FRÄNKEL (*Compt. rend.* **154**, (1912) 35). — Gelbe [auch TSCHUGAEFF u. FRÄNKEL] monokline Kristalle. ENEBUSKE. Isomorph mit cis-$[MCl_2]$ und in entsprechenden Formen. a : b : c = 1.9711 : 1 : 1.4338. β = 120° 43'. WEIBULL (*a. a. O.*, 119). Schmp. 160° bis 161°. TSCHUGAEFF u. FRÄNKEL.

7. *Dijodo-Verbindung.* $[MJ_2]$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platomethylsulfinjodid.* — Darst. wie bei 6. — Rubinrote mit $[MBr_2]$ isomorphe Kristalle. ENEBUSKE (I, 29; II, 361). Isomorph mit cis-$[MCl_2]$ und in übereinstimmenden Formen. a : b : c = 2.1089 : 1 : 1.4806. β = 122° 41'. WEIBULL (*a. a. O.*, 120). Bei 172° beginnende Zers. ENEBUSKE.

6.	Berechnet	ENEBUSKE. Gefunden	
Pt	40.71	40.88	40.79
S	13.36	13.13	
Br	33.40		33.33

7.	Berechnet	ENEBUSKE. Gefunden	
Pt	34.03	34.13	34.39
S	11.17	11.00	
J	44.33		43.21

8. *Phosphato-Verbindung* (?). — Aus der Lsg. von $[M(SO_4)],2H_2O$ auf Zusatz von Natriumphosphat in konz. Lsg. — Nd.; ll. bei Zusatz von mehr Wasser. ENEBUSKE (I, 33; II, 362).

9. *Borato-Verbindung* (?). — Wie 8. durch Natriumbiborat. ENEBUSKE (I, 33; II, 362).

10. *Carbonato-Verbindung* (?). — Aus trans-$[M(OH)_2]$ durch Aufnahme von CO_2. — Nicht analysenrein erhalten. ENEBUSKE (I, 34; II, 362).

11. *Cyano-Verbindung* (?). — Selbst beim Arbeiten mit verd. Lsgg. von KCN und überschüssigem $[M(SO_4)],2H_2O$ läßt sich Zers. unter Entw. von $(CH_3)_2S$ nicht vermeiden. — Weiße harzige Fällung. Unl. in Chloroform. ENEBUSKE (I, 33).

12. *Rhodano-Verbindung* (?). — Wie 11. durch KSCN. — Gelbrot. ENEBUSKE (I, 33).

13. *Chromato-Verbindung.* $[M(CrO_4)]$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platomethylsulfinchromat.* — Aus $[M(SO_4)],2H_2O$ durch K_2CrO_4. — Rotbrauner Nd. Wl. in W.; unl. in A. und Chloroform. ENEBUSKE (I, 32; II, 361). [Analysen fehlen.]

14. *Nitroprussidato-Verbindung.* $[M(Fe(CN)_5NO)]$. — Man versetzt h. wss. $[MCl_2]$ [Angabe, welches Isomere gemeint ist, fehlt] mit Nitroprussidnatrium, filtriert, wäscht mit W., A. und Ae. und trocknet über H_2SO_4. Die B. erfolgt wahrscheinlich nach: 1. $[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2] + 2H_2O = [Pt((CH_3)_2S)_2(H_2O)_2]Cl_2$. 2. $[Pt((CH_3)_2S)_2(H_2O)_2]Cl_2 + Na_2Fe(CN)_5NO = [Pt((CH_3)_2S)_2(H_2O)_2]Fe(CN)_5NO + 2NaCl$. 3. $[Pt((CH_3)_2S)_2(H_2O)_2]Fe(CN)_5NO = [Pt((CH_3)_2S)_2(Fe(CN)_5NO)] + 2H_2O$. — Rosagelb, mikrokristallinisch. Erhitzen zers. ohne Schmelzung. Unl. in den gewöhnlichen Mitteln. Starke Säuren greifen in der Kälte nicht an; zers. beim Kochen allmählich. L. TSCHUGAEFF u. W. CHLOPIN (*Z. anorg. Chem.* **86**, (1914) 249).

	Berechnet	TSCHUGAEFF u. CHLOPIN. Gefunden
$Pt + Fe_2O_3$	51.36	51.58
Pt	36.45	36.41
Fe	10.44	10.61

a²) *Di-x-diaethylsulfinplatin.* $[Pt((C_2H_5)_2S)_2X_2]$. **$Pt((C_2H_5)_2S)_2$ = M.** 1. *Dihydroxo-Verbindung.* $[M(OH)_2]$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platoaethylsulfinhydrat.* — In Lsg. aus $[M(SO_4)],7H_2O$ und $Ba(OH)_2$ oder aus $[MCl_2]$ durch Ag_2O. — Gelbliche stark alkal. reagierende Lsg. [Nähere Angaben fehlen.] CHR. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] **38**, (1888) 357 [II]).

2. *Dinitrito-Verbindung.* $[M(NO_2)_2]$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platoaethylsulfinnitrit.* — Aus $[M(SO_4)],7H_2O$ durch KNO_2 oder auch HNO_2. Beim Hinzutreten von Dämpfen rauchender HNO_3 an der Oberfläche der $[M(SO_4)]$-Lsg. in kleinen glänzenden Kristallen. Oder unmittelbar aus $K_2Pt(NO_2)_4$. Man krist. aus Chloroform um. BLOMSTRAND [II, 355). — Schneeweiße kleine Kristalle. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 27, (1883) 191 [I]). — Weiße große rhombische Kristalle. BLOMSTRAND (II, 355). Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.8884 : 1 : 2.641. Dicktafelig nach c{001}, mit o{111}, v{113}, ω{115}. (111) : (001) = 75°53½'; (113) : (001) = 52°59'; (115) : (001) = 38°30½'; (111) : (1̄11) = 80°12'; (111) : (1̄11) = 92°57'; (113) : (11̄3) = 64°3'; (113) : (1̄13) = 73°18'. Vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen {100}; erste Mittellinie ist die b-Achse. M. WEIBULL (*Z. Kryst.* **14**, (1886) 125). S. a. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 21). Kaum l. in k. Wasser. BLOMSTRAND (II).

	Berechnet	BLOMSTRAND. Gefunden	
Pt	41.75	41.77	41.82
S	13.71		13.60

3. *Dinitrato-Verbindung.* $[M(NO_3)_2]$. α) *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platoaethylsulfinnitrat.* — 1. Aus $[M(SO_4)],7H_2O$ und $AgNO_3$ beim Verdunsten über H_2SO_4 sirupöse sehr dicke Fl. Aus alkoh. $[MCl_2]$ auch Kristalle. BLOMSTRAND (I). — 2. Läßt sich trotz seiner großen Löslichkeit in krist. Zustande erhalten, unter

gewissen nicht näher erforschten Umständen in sehr verschieden l. Kristallen. [Weitere Angaben fehlen.] BLOMSTRAND (II, 356). — 3. Aus β) durch alkoh. $AgNO_3$. H. LÖNDAHL (*Lunds Årsskr.* 27, (1890/91) II, No. 3, 22). — Sechsseitige tafelförmige Kristalle, die rechtwinklige Auswüchse zeigen und kammförmige Aggregate bilden. Schmp. unscharf; wird bei etwa 50° weich und ist vollständig geschm. bei 65°. LÖNDAHL. [Analysen fehlen.]

β) *Cis-Verbindung.* — *Bzw. Platosemidiaethylsulfinnitrat.* $NO_3.Pt.((C_2H_5)_2S)_2.NO_3$ (?). — Wohl identisch mit α). J. PETRÉN (*Om Platinaaethylseleninföreningar, Dissert., Lund* 1898, 36). — Aus $[MJ_2]$ durch alkoh. $AgNO_3$. — Feine unter spitzen Winkeln zu sternförmigen oder baumartigen Aggregaten vereinigte Nadeln. Schmp. unscharf, etwas niedriger als bei α). — Gef. 5.79% N (ber. 5.61). LÖNDAHL.

4. *Sulfato-Verbindung.* $[M(SO_4)],7H_2O$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platoaethylsulfinsulfat.* — Man reibt $[MCl_2]$ mit Ag_2SO_4 unter W. zusammen und erwärmt nachher längere Zeit. Viel leichter zu gewinnen durch Anwendung der mit 2 Mol. $(C_2H_5)_2S$ erhaltenen Lsg. von $[MCl_2]$. Man läßt freiwillig verdunsten. In der Wärme erhält man eine schmierige M. — Große, kurze und dicke, flächenreiche, nicht glänzende Kristalle. Sll. in W.; l. (trocken) in Chloroform. HNO_2 liefert Verb. 2. Br fällt ein braunes Oel, aus dem beim Lösen in A. Kristalle von $[Pt((C_2H_5)_2S)_2Br_4]$ erhalten werden. Halogenwasserstoffe und Halogenide liefern Ndd. der Halogen-Verbb. KCN gibt eine weiße im Ueberschuß unter völliger Zers. l. Fällung; $K_4Fe(CN)_6$ einen starken weißen Nd. Ammoniumoxalat fällt in nicht zu verd. Lsg. weiß, K_2CrO_4 rot. $Ba(OH)_2$ liefert eine gelbliche stark alkal. reagierende Lsg. von $[M(OH)_2]$. BLOMSTRAND (II, 355; s. a. schon I).

	Berechnet	BLOMSTRAND. Gefunden		
Pt	32.66	32.62	33.21	
SO_3	13.40	13.37		
H	5.69			5.56

5. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. α) *Allein.* α¹) *Allgemeines.* — Nach der Darst. von BLOMSTRAND ist die cis-Verb. (das „α-Chlorid") sehr stark mit der trans-Verb. (dem „β-Chlorid") verunreinigt. Zur Trennung ist konz. Aldehyd oder ein Gemisch gleicher Vol. von reinem Aldehyd und A. geeignet. Beim Digerieren des bei gewöhnlicher Temp. getrockneten und pulverisierten Rohmaterials (1 T.) mit Aldehydgemisch (etwa 2 T.) bei gelinder Wärme bleibt die cis-Verb. fast rein zurück, während ein Gemisch der cis- und der trans-Verb. in Lsg. geht. Trans-$[MCl_2]$ kann nach dem Verdunsten des Lösungsmittels durch Schütteln mit Ag_2SO_4 und W. in wasserlösliches $[M(SO_4)]$ übergeführt werden, während cis-$[MCl_2]$ nur spurenweise angegriffen wird. Besser verarbeitet man das Gemisch auf reines trans-$[MCl_2]$, indem man mit der ber. Menge $(C_2H_5)_2S$ und darauf mit etwa 80° w. W. versetzt, schüttelt und die Lsg. bei gewöhnlicher Temp. verdunsten läßt, wobei trans-$[MCl_2]$ allmählich rein auskrist. Durch $(C_2H_5)_2S$ allein, ohne W., kann cis-$[MCl_2]$ nicht oder nur teilweise in trans-$[MCl_2]$ übergeführt werden. Beide Formen sind in völlig trocknem Zustande beständig. In Lsg. gehen sie leicht ineinander über. Sie sind bei etwa 60° ll. in Aldehyd-A. und kristallisieren beim Erhitzen zum größten Teil wieder aus. Sie bilden nach Versetzen ihrer alkoh. Lsg. mit $(C_2H_5)_2S$ bei gewöhnlicher Temp. allmählich einen gelblichen schleimigen Nd., der nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temp. beim Erhitzen auf 100° etwa 5% $(C_2H_5)_2S$ verliert und in Platinmercaptid übergeht. Unter den gleichen Umständen wird die Lsg. durch $(C_6H_5)_2S$ zunächst gelb und bildet allmählich einen Nd. aus mkr. Nadeln von $[Pt((C_2H_5)_2S)(C_6H_5S)_2]_2$. [Näheres im Original.] P. KLASON (*Ber.* 28, (1895) 1493, 1497).

α²) *Trans-Verbindung.* — Nach BLOMSTRAND *Platoaethylsulfinchlorid,* nach KLASON *β-Chlorid,* beide mit der Formel $Pt((C_2H_5)_2S.Cl)_2$. — Aus der cis-Verb. (dem „α-Chlorid") durch 2 Mol. $(C_2H_5)_2S$. BLOMSTRAND (II, 353; s. a. schon I, 190). [S. a. die Angaben KLASON's bei α¹).] — Grünlichgelbe Tafeln. BLOMSTRAND. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.5567 : 1 : 1.2961. β = 97°16'. Tafeln von c{001}, vierseitig begrenzt durch

o{111}, untergeordnet q{011}, b{010}, p{210}. (111):(1$\bar{1}$1) = 85° 50′; (001):(012) = 32° 46′; (001):(111) = *52° 2′; (001):(210) = *84° 15′; (210):(2$\bar{1}$0) = *75° 20½′; (210):(111) = 35° 4′; (111):(012) = 30° 22½′; (210):(0$\bar{1}$2) = 114° 33′; (012):(1$\bar{1}$1) = 82° 52′. Vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen ist {010}. Erste Mittellinie nahezu senkrecht zu c{001}. WEIBULL (*a. a. O.*, 121). Schmp. 106°. BLOMSTRAND; KLASON (*a. a. O.*, 1498). Die elektrische Molarleitfähigkeit der alkoh. Lsg. (0.1098 g in 50 ccm 97%ig. A.) beträgt bei 18° gleich nach dem Lösen 817×10^{-10}, nach 4 Tagen 1630×10^{-10}; in der mit gleich viel W. verd. Lsg. 3480×10^{-10}. ARRHENIUS bei KLASON. Nach diesen Zahlen ist die Verb. als Leiter zu bezeichnen. KLASON. $AgNO_3$ fällt aus der alkoh. Lsg. (im Gegensatz zum Verhalten der cis-Verb.) fast ebenso schnell AgCl aus wie aus NaCl. KLASON.

	Berechnet	BLOMSTRAND. Gefunden		
Pt	43.72	43.82	43.59	
C	21.52			21.02
H	4.49			4.74
S	14.35	13.91	14.56	

α^3) *Cis-Verbindung.* — Nach BLOMSTRAND *Platosemidiaethylsulfinchlorid*, mit der Formel $Cl.Pt.(C_2H_5)_2S.(C_2H_5)_2S.Cl$. Diese Formel ist nach K. A. HOFMANN u. W. O. RABE (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 294) unmöglich. Nach KLASON α-Chlorid mit der Formel $(C_2H_5)_2S{:}Pt{<}^{(C_2H_5)_2S.Cl}_{Cl}$. — Aus $PtCl_2$ und $(C_2H_5)_2S$. BLOMSTRAND (II, 352). [S. a. die Angaben KLASON's bei α^1).] — Hochgelbe Kristalle. BLOMSTRAND. Monoklin prismatisch. a:b:c = 1.5876:1:1.2610. β = 93° 56′. Tafeln von b{010} mit a{100}, r{101} und ϱ{10$\bar{1}$} oder Prismen von a{100} und c{001} parallel der b-Achse, untergeordnet mit r und ϱ, am Ende b{010}, schmal p{110}. (100):(101) = 54° 37½′; (001):($\bar{1}$01) = *33° 45′; ($\bar{1}$01):($\bar{1}$00) = *60° 11′; (110):(1$\bar{1}$0) = *115° 28′; (001):(110) = 87° 54′; ($\bar{1}$01):(110) = 105° 23½′. Vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu {010}. Erste Mittellinie fast parallel der c-Achse. 2 E in Luft = 92° 41′ für Na, 92° 20′ für Tl; in Glas 55° 50 für Na. WEIBULL (*a. a. O.*, 121). Schmp. 81°. BLOMSTRAND; KLASON (*a. a. O.*, 1496). Die elektrische Molarleitfähigkeit der alkoh. Lsg. (0.149 g in 50 ccm 97%ig. A.) beträgt bei 18° gleich nach dem Lösen 98.8×10^{-10}, nach 4 Tagen 250×10^{-10}; in derselben mit gleich viel W. verd. Lsg. 266×10^{-10}. ARRHENIUS bei KLASON. Die alkoh. Lsg. bleibt nach dem Versetzen mit $AgNO_3$ einige Zeit lang klar (Gegensatz zum Verhalten der trans-Verb.) und trübt sich erst allmählich unter Ausscheidung von AgCl. Ueber die Einw. von NH_3 auf die Lsg. in Chloroform s. bei $[Pt(NH_3)_3((C_2H_5)_2S)]Cl_2,H_2O$. KLASON. Amylsulfin bildet $Pt(SC_5H_{11})_2$. BLOMSTRAND (I, 196). Thioharnstoff verdrängt aus der Verb. das $(C_2H_5)_2S$ unter B. von $[Pt(CS(NH_2)_2)_4Cl_2]$. Gemischte Pt-Verbb. werden nicht erhalten. N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] **51**, (1895) 240).

			BLOMSTRAND.		
Pt	195	43.72	43.71	43.76	
8C	96	21.52			21.75
20H	20	4.49			4.73
2S	64	14.35		11.47	
2Cl	71	15.92			
$[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_2]$	446	100.00			

β) *Mit Platochlorid.* $PtCl_2,[MCl_2]$. — *Bzw. Platoaethylsulfinchlorid-Platinchlorür.* $Pt[(C_2H_5)_2S.Cl_2]_2Pt$. — Die Verb. hat vielleicht auch die Konstitution $Cl.Pt.(C_2H_5)_2S.Cl$. — Man erhitzt das aus K_2PtCl_4 und 1 Mol. $(C_2H_5)_2S$ erhaltene Prod. einige Zeit mit der Lsg. — Gelbes Pulver. Unl. in A. — Gef. 54.77% Pt, 8.87 S (ber. 54.78, 8.99). BLOMSTRAND (II).

6. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2]$. *Trans- oder Cis-Verbindung.* [?, s. unten die Angaben KLASON's.] α) *Allein.* — Nach BLOMSTRAND *Platoaethylsulfinbromid* mit

der Formel $Pt((C_2H_5)_2S.Br)_2$. Nach KLASON [s. unten] *α-Bromid* mit der Formel $(C_2H_5)_2S:Pt{\cdot}^{(C_2H_5)_2S.Br}_{.Br}$. — 1. Aus der Lsg. von $[M(SO_4)],7H_2O$, BLOMSTRAND (II), von trans- oder cis-$[MCl_2]$, KLASON (*a. a. O.*, 1494), durch KBr, wobei völlige oder fast völlige Umsetzung eintritt. Man krist. zur Reinigung um. KLASON. — 2. Läßt sich auch unmittelbar erhalten. BLOMSTRAND. — Rotgelbe große Kristalle. BLOMSTRAND. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.5072 : 1 : 0.9824. $\beta = 92^0\,57\,^1/_2'$. Zeigt dieselben Formen wie das α-Chlorid. (101) : (001) = *32° 12'; (110) : (1$\bar{1}$0) = *112° 48'; (101) : (110) = *71°25. Vollkommen spaltbar nach ϱ\{$\bar{1}$01\}. Negative Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu \{010\}. Erste Mittellinie etwa 33° gegen die c-Achse geneigt; Achsenwinkel in Glas etwa 61°. WEIBULL (*a. a. O.*, 122). Schmp. 118°, BLOMSTRAND, 124°. KLASON. Die Best. des Mol.-Gew. durch die Gefrierpunktserniedrigung in Eisessig ergibt für die aus trans-$[MCl_2]$ dargestellte Verb., daß eine polymere Form nicht vorliegt, für die aus cis-$[MCl_2]$ erhaltene 461 (ber. 448). KLASON. Molarleitfähigkeit der alkoh. Lsg. (50 ccm A. mit 0.1233 g Salz) bei 18° für die cis-Verb. 200×10^{-10}, nach 4 Tagen 703×10^{-10}, für die trans-Verb. 114×10^{-10} und 397×10^{-10}. ARRHENIUS bei KLASON. $AgNO_3$ gibt in der alkoh. Lsg. fast sofort eine schwache allmählich stärker werdende Trübung. AgCl führt beide Dibromo-Prodd. in fast reines cis-$[MCl_2]$ über, sodaß die Verb. der α-[cis-]Reihe angehört. KLASON. — Gef. 36.33 % Pt (ber. 36.45). BLOMSTRAND.

β) *Mischkristalle mit* $[MCl_2]$. — S. unter 8.

7. *Dijodo-Verbindung.* $[MJ_2]$. *Trans-Verbindung.* α) *Allein.* — Nach BLOMSTRAND *Platoaethylsulfinjodid* mit der Formel $Pt((C_2H_5)_2S.Cl)_2$. — 1. Darst. entsprechend $[MBr_2]$. BLOMSTRAND (II); KLASON. — 2. Man erhitzt aus orangefarbigem $Pt(SC_2H_5)_4$ (aus H_2PtCl_6 und Aethylmercaptan) in der Leere bei 100° erhaltenes hellgelbes Platomercaptid in einer Druckflasche mit Aethyljodid etwa 2 Tage auf 70° bis 80°, zieht mit Chloroform oder Bzl. aus und läßt die Lsg. kristallisieren. K. A. HOFMANN u. W. O. RABE (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 294). — Nach (1) dunkelrote, BLOMSTRAND, nach (2) rote, HOFMANN u. RABE, große Kristalle. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.4714 : 1 : 0.9885. $\beta = 90^0\,17'$. Dieselben Formen wie beim α-Chlorid und Bromid. ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01) = *56° 18'; ($\bar{1}$01) : (101) = *67° 47'; (110) : (1$\bar{1}$0) = *111° 36'. Ohne deutliche Spaltbarkeit. Negative Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu \{010\}. Erste Mittellinie beinahe senkrecht zu \{$\bar{1}$01\}. Achsenwinkel in Glas etwa 81°. $\varrho < v$. WEIBULL (*a. a. O.*, 123). Völlig übereinstimmende Resultate erhielt HAMBERG (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1895**, 312; *Z. Kryst.* **28**, (1897) 514). Schmp. 137°. Unl. in W.; wl. in A., Sprit, Ae. und Ligroin. HOFMANN u. RABE.

		BLOMSTRAND.	HOFMANN u. RABE.
	Berechnet	Gefunden	
		nach (1)	(2)
Pt	31.00	30.73	30.92
C	15.25		14.95
H	3.18		3.2

β) *Mischkristalle mit* $[MBr_2]$. — S. unter 8.

8. *Mischkristalle der Halogeno-Verbindungen.* — Cis-$[MCl_2]$, -$[MBr_2]$ und -$[MJ_2]$ bilden miteinander Mischkristalle. Näher untersuchte WEIBULL: 1) $10[MBr_2] + 1[MJ_2]$; 2) $1[MBr_2] + 3[MJ_2]$; 3) $1[MCl_2] + 1[MBr_2]$. Die ersten Kristalle zeigen Form und Spaltbarkeit des reinen $[MJ_2]$; a : b : c = 1.5067 : 1 : 0.9852; $\beta = 92^0\,33'$. Die zweiten haben den Habitus des $[MJ_2]$, sind meist tafelförmig nach \{$\bar{1}$01\}, und spalten ziemlich gut nach derselben Fläche. Die dritten weisen die Ausbildung des reinen $[MBr_2]$ auf und spalten nach \{$\bar{1}$01\}. — Auch eine Mischung gleicher Teile cis-$[MCl_2]$, -$[MBr_2]$ und -$[MJ_2]$ zeigt den Habitus, die Flächen und die Spaltbarkeit des $[MBr_2]$.

9. *Diphosphatohexaaethylsulfintriplatin.* [$M_3(PO_4)_2$],$4H_2O$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platoaethylsulfinphosphat. Wasserfrei oder mit 4 Mol. H_2O.* — Aus [MCl_2] und Ag_3PO_4 nach wochenlangem Eintrocknen über H_2SO_4. — Gelblicher dicker Sirup. Krist. nicht zu erhalten. — Gef. 42.10% Pt, 9.65 Cl (ber. 42.18, 10.24). BLOMSTRAND (II, 356; auch schon I, 191 erwähnt).

10. *Oxalato-Verbindung.* [$M(C_2O_4)$]. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platoaethylsulfinoxalat.* — Durch direkte Fällung [vgl. bei [$M(SO_4)$],$7H_2O$]. — Weißes kristallinisches Pulver. [Nähere Angaben fehlen.] BLOMSTRAND (II).

11. *Chromato-Verbindung.* [$M(CrO_4)$]. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platoaethylsulfinchromat.* — Durch direkte Fällung [vgl. bei [$M(SO_4)$],$7H_2O$]. — Aus Chloroform rote kleine glänzende Kristalle. [Nähere Angaben fehlen.] BLOMSTRAND (II).

a[3]) *Dijododimethylaethylsulfinplatin.* [$Pt((CH_3)(C_2H_5)S)_2J_2$]. — Man erhitzt Platomercaptid mit Methyljodid 12 Stunden im Druckrohr auf 70° bis 80° und krist. aus Bzl. um. — Rote Kristalle. HOFMANN u. RABE. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.7733 : 1 : 1.9788. β = 123° 58′. Oft oktaederähnliche Kombination von c{001}, m{110}, r{10$\bar{1}$} mit a{100}. (100) : (001) = *56° 8′; (110) : (100) = *55° 49′; ($\bar{1}$01) : (001) = *67° 48′; (110) : (001) = 71° 45′; (110) : (10$\bar{1}$) = 71° 43′. Vollkommen spaltbar nach c. Negative Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu {010}. Erste Mittellinie nahezu senkrecht zur c-Achse. Achsenwinkel in Glas für Na-Licht 83 1/4°. $\varrho < v$. Starker Pleochroïsmus. Bei 1 mm Schichtdicke sind die Schwingungen der größten Lichtgeschwindigkeit 3 m, die der mittleren 1 n, die der kleinsten 1 l der Raddleschen Skala. STRANDMARK bei GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 272). Schmp. 98°. Entspricht in den Eigenschaften [$Pt((C_2H_5)_2S)_2J_2$]. $AgNO_3$ fällt aus der alkoh. Lsg. schon bei gewöhnlicher Temp. in wenigen Augenblicken J quantitativ. HOFMANN u. RABE.

	Berechnet	HOFMANN u. RABE. Gefunden
Pt	32.44	32.35
C	11.97	11.4
H	2.66	2.5

a[4]) *Di-x-dipropylsulfinplatin.* [$Pt((C_3H_7)_2S)_2X_2$]. $Pt((C_3H_7)_2S)_2$ = M. a[4, a]) *Mit Normal-Propylsulfin.* 1. *Dihydroxo-Verbindung.* *Trans*-[$M(OH)_2$]. — Durch Fällung von trans-[$M(SO_4)$] mit $Ba(OH)_2$ erhält man eine alkal. reagierende, nach starkem Konz. zu einer dickflüssigen nicht kristallisierenden M. gestehende Fl. Beim Einleiten von CO_2 in ihre wss. Lsg. wird die Karbonato-Verb. gebildet, die beim Verdunsten der Lsg. ebenfalls dickflüssig und unkristallisierbar wird und sich durch HCl unter Entw. von CO_2 in die Dichloro-Verb. überführen läßt. C. RUDELIUS (*Lunds Årsskr.* [II] 22, (1886/87) 19 [I]).

2. *Dinitrito-Verbindung.* [$M(NO_2)_2$]. *α) Trans-Verbindung.* — *Bzw. β-Nitrit. Bzw. Platopropylsulfinnitrit.* $Pt((C_3H_7)_2S.NO_2)_2$. — Aus der Lsg. von trans-[$M(SO_4)$] durch KNO_2 oder die Dämpfe von rauchender HNO_3. — Weiße große vierseitige monokline Tafeln. RUDELIUS (I, 20) und bei C. W. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 504 [II]). a : b : c = 0.7463 : 1 : ? β = 108° 57′. Vierseitige Tafeln nach c{001}, begrenzt von p{110}. (001):(110) = 74° 37′; (110) : (1$\bar{1}$0) = 70° 26′. Vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen ist b{010}. M. WEIBULL (*Z. Kryst.* **14**, (1888) 129). S. a. GROTH (*a. a. O.*, **1908**, II, 22). Schmp. etwa 195°. Unl. in Ae.; ll. in A. und Chloroform. RUDELIUS.

β) Cis-Verbindung. — *Bzw. α-Nitrit. Bzw. Platosemidipropylsulfinnitrit.* $NO_2.Pt.((C_3H_7)_2S)_2.NO_2$. — Aus der Lsg. von K_2PtCl_4 in 2 Mol. $(C_3H_7)_2S$. — Weiße kleine sechsseitige Prismen. RUDELIUS (I, 14; II, 504). Rhombisch? a : b : c = 0.453 : 1 : ? Sechsseitige nach der c-Achse prismatische Kristalle von b{010}, p{110}, selten c{001}. (010) : (110) = 65° 39′, (010) : (001) = 89° 52′. WEIBULL. Schm. bei 210° unter Zers. Wl. in A. und Ae.; ll. in Chloroform. RUDELIUS.

α)	Berechnet	Rudelius. Gefunden	
Pt	37.29	37.44	
S	12.24	11.63	
N	5.35		5.52

β)	Berechnet	Rudelius. Gefunden	
Pt	37.29	37.20	
S	12.24	11.78	
N	5.35		5.73

3. *Nitrato-Verbindungen.* 3[a]. *Dinitrato-Verbindung.* $[M(NO_3)_2]$. α) *Trans-Verbindung.* — *Bzw. β-Nitrat. Bzw. Platopropylsulfinnitrat.* $Pt((C_3H_7)_2S.NO_3)_2$. — Aus der Lsg. von trans-$[M(SO_4)]$ und $Ba(NO_3)_2$ durch freiwilliges Verdunsten. — Bräunliche dicke Fl. L. in A., Ae. und Chloroform. — Wurde nicht analysiert. Rudelius (I, 19; II, 506).

β) *Cis-Verbindung.* — *Bzw. α-Nitrat. Bzw. Platosemidipropylsulfinnitrat.* $NO_3.Pt.((C_3H_7)_2S)_2.NO_3$. — Aus cis-$[MCl_2]$ und $AgNO_3$, am besten in alkoh. Lsg. Man läßt freiwillig verdunsten und krist. aus Chloroform um. — Schmp. etwa 70°. Scheint in W. fast unl. zu sein. Rudelius (I, 11; II, 505).

	Berechnet	Rudelius. Gefunden		
Pt	35.14	35.32		
S	11.53	11.28		
N	5.04		4.89	5.23

3[b]. *Hydroxonitrato-Verbindung.* $[M(OH)(NO_3)]$. *Cis-Verbindung.* — *Bzw. Platosemidipropylsulfinoxynitrat.* $OH.Pt.((C_3H_7)_2S)_2.NO_3$. — Man erwärmt cis-$[M(NO_3)_2]$ längere Zeit gelinde auf dem Wasserbade, wobei die zuerst schm. M. nach und nach in Lsg. geht und läßt die stark sauer reagierende Lsg. abkühlen. — Blaßgelbe asymmetrische Kristalle. $\alpha = 89^\circ 24^1/_2'$, $\beta = 82^\circ 38^1/_2'$, $\gamma = 85^\circ$. a : b : c = 0.66809 : 1 : 0.51670. Schmp. 145°. Rudelius (I, 12; II, 505).

	Berechnet	Rudelius. Gefunden		
Pt	38.23	38.22	38.23	
S	12.55	12.30	12.10	
N	2.74			3.13

4. *Thiosulfato-Verbindung.* — Aus 5. durch $Na_2S_2O_3$. — Krist. nicht. Aeußerst ll. Rudelius.

5. *Sulfato-Verbindung.* $[M(SO_4)]$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platopropylsulfinsulfat.* $Pt((C_3H_7)_2S)_2.SO_4$. — Man behandelt cis-$[MCl_2]$ mit Ag_2SO_4 nach vorherigem Zusatz von 2 Mol. $(C_3H_7)_2S$ (sonst geht die Rk. nur äußerst schwierig vor sich), erhitzt die Lsg. einige Zeit und läßt stark eindunsten. — Lichtgelbe schief abgestumpfte ll. Prismen. Sulfite fällen die Lsg. weiß; KFl, Phosphate, Borate, Acetate nicht; $K_4Fe(CN)_6$ gelb. Rudelius (I, 19; II, 506, 507).

	Berechnet	Rudelius. Gefunden
Pt	37.00	36.79
S	18.22	17.60

6. *Chloro-Verbindungen.* 6[a]. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. α) *Allein.* α[1]) *Allgemeines.* — Es wurden entsprechend wie bei der Verb. mit $(C_2H_5)_2S$ drei Isomere dieser Formel erhalten. Die Berechtigung der angenommenen Formeln wurde durch Darst. von Cl-Verbb. mit verschiedenen A.-Radikalen [s. bei diesen] geprüft. C. W. Blomstrand (*J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 497).

α[2]) *Trans-Verbindung.* — *Bzw. β-Chlorid. Bzw. Platopropylsulfinchlorid.* $Pt((C_3H_7)_2S.Cl)_2$. — Aus der cis-Verb. mit 2 Mol. $(C_3H_7)_2S$ ähnlich wie bei der Verb. mit $(C_2H_5)_2S$. Nur bleibt hier das entstehende ölige Prod. zum größeren Teile ungelöst. Zweckmäßig wird zunächst alles mit Ag_2SO_4 behandelt, und dann aus der Lsg. von $[Pt((C_3H_7)_2S)_4]SO_4$ mit KCl das End-Prod. mit 2 Mol. $(C_3H_7)_2S$

abgeschieden. — Lichtgelbe prismatische Kristalle. RUDELIUS. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.3733 : 1 : 0.6911; $\beta = 90° 7 ^1/_2'$. Dicke Tafeln nach a{100}, mit p{110}, r{101}, ϱ{$\bar{1}$01}. (100) : (110) = *53° 56'; ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01) = *63° 23'; (101) : ($\bar{1}$01) = *53° 26'; (101):(110) = 72° 42'; ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10) = 74° 36'. Vollkommen spaltbar nach a. Ebene der optischen Achsen ist {010}. WEIBULL (*a. a. O.*, 126). Schmp. 86°. Ll. in w. Alkohol. RUDELIUS (I, 15; II, 498).

	Berechnet	RUDELIUS. Gefunden	
Pt	38.84	38.81	38.80
S	12.75		12.77

α^3) *Cis-Verbindung.* — *Bzw. α-Chlorid.* Nach WEIBULL *γ-Chlorid. Bzw. Platosemidipropylsulfinchlorid.* $Cl.Pt.((C_3H_7)_2S)_2.Cl$. — Unmittelbar aus 2 Mol. $(C_3H_7)_2S$ und K_2PtCl_4-Lsgg. — Aus A. rotgelbe große asymmetrische Kristalle. RUDELIUS (I, 5; II, 498). Triklin pinakoidal. a : b : c = 1.4425 : 1 : 0.9989. α = 92° 25'; β = 106° 40'; γ = 92° 1'. Meist sechsseitige Tafeln von ϱ{$\bar{1}$01}, begrenzt von m{110}, p{1$\bar{1}$0}, r{101}, a{100}, b{010}. (100) : (110) = *52° 17'; (100) : (1$\bar{1}$0) = *56° 0'; (100) : (010) = 87° 10'; (100) : (101) = *44° 18'; (101) : ($\bar{1}$01) = *67° 56'; (101) : (110) = 62° 32 $^1/_2$'; (101) : (1$\bar{1}$0) = 67° 56'; ($\bar{1}$01) : (110) = *101° 34'; ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$$\bar{1}$0) = 104° 7$^1/_2$'. Vollkommen spaltbar nach ϱ, ziemlich gut nach r. Auslöschungsschiefe auf ϱ ($\bar{1}$01) 1 $^1/_2$° rechts, auf (101) 14° links, (100) 16° rechts. Achsenwinkel in Glas etwa 88° für Rot, etwa 90° für Violett. WEIBULL (*a. a. O.*, 127). Schm. bei 46° ohne Zers. Ll. in abs. A. (in 6.5 T. bei 15°) und in Ae. Aeußerst ll. in Chloroform. RUDELIUS.

			RUDELIUS.		
Pt	195	38.84	38.92	38.81	
12C	144	28.69			26.25
28H	28	5.58			5.62
2S	64	12.75		12.52	
2Cl	71	14.14		13.89	
$[Pt((C_3H_7)_2S)_2Cl_2]$	502	100.00			

α^4) ***Rudelius' γ-Chlorid.*** — S. die Angaben bei $[Pt((C_3H_7)_2S)_4]PtCl_4$.

β) ***Mit Metallchloriden.*** β^1) ***Mit Stannochlorid.*** $SnCl_2,[MCl_2]$. — Rote ölige allmählich erstarrende Fl. Ll. in Chloroform; wl. in Ae. und Alkohol. RUDELIUS (I, 34; II, 508).

β^2) ***Mit Mercurichlorid.*** $HgCl_2,[MCl_2]$. — Aus alkoh. Lsgg. von $PtCl_2$, $[MCl_2]$ und $HgCl_2$ in aeq. Mengen. — Hellgelbe rhombische Kristalle. a : b : c = 0.55431 : 1 : 0.59096. Schmp. 82°. RUDELIUS (I, 33; II, 508).

β^3) ***Mit Platochlorid.*** $PtCl_2,[MCl_2]$. — *Bzw. Platopropylsulfinchloroplatinit.* — Aus trans- oder cis-$[MCl_2]$ in alkoh. Lsg. oder besser aus der wss. Lsg. von trans-$[M(SO_4)]$ durch K_2PtCl_4. — Aus Chloroform dünne glänzende fast quadratische rhombische Tafeln. Schmp. 185°. Unl. in Alkohol. RUDELIUS (I, 30; II, 507).

β^2)	Berechnet	RUDELIUS. Gefunden	
Pt	25.23	25.00	25.10
Hg	25.87	26.03	

β^3)	Berechnet	RUDELIUS. Gefunden	
Pt	50.78	50.65	50.95
S	8.33	8.43	
Cl	18.49	18.40	

6[b]. *Hydroxochloro-Verbindung.* $[M(OH)Cl]$. *Cis-Verbindung.* — *Bzw. Platosemidipropylsulfinchlorid.* $Cl.Pt.((C_3H_7)_2S)_2.OH$. — Aus cis-$[MCl_2]$ und 1 Mol. KOH in alkoh. Lsg. KCl scheidet sich leicht ab. Nach dem freiwilligen Verdunsten verbleibt eine halbflüssige M., die nach dem Waschen mit W. und nochmaligem Lösen in A. einen ähnlichen Rückstand gibt, der allmählich kristallinisch erstarrt. RUDELIUS (I, 10; II, 502).

7. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2]$. α) *Trans-Verbindung allein.* — *Bzw. Platopropylsulfinchlorid.* $Pt((C_3H_7)_2S.Br)_2$. — 1. Aus der Lsg. von trans-$[M(SO_4)]$ durch KBr. — 2. Aus K_2PtCl_4 durch $(C_3H_7)_2S$. — Braungelbe lange rhombische Prismen. RUDELIUS (I, 16; II, 503). Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 1.292 : 1 : 0.9222. Lange Prismen parallel der c-Achse von a {100} (vorwaltend), b {010}, p {110}; am Ende c {001}, q {011} (klein). (100) : (110) = *52° 15'; (011) : (010) = *47° 19'. Spaltbar nach den drei Pinakoiden. Ebene der optischen Achsen b {010}; erste Mittellinie a-Achse; Achsenwinkel in Glas etwa 87°. WEIBULL (*a. a. O.*, 127). Schmp. 105°. Ll. in Ae. und Chloroform; schwieriger l. in Alkohol. RUDELIUS.

6b.		RUDELIUS.	
	Berechnet	Gefunden	
Pt	40.33	40.54	40.81
S	13.24		12.80
Cl	7.34		7.36

7.		RUDELIUS.
	Berechnet	Gefunden
Pt	32.99	33.00
S	10.83	10.67
Br	27.07	25.52

β) *Mischkristalle mit* $[MCl_2]$. — S. unter 10.

8. *Dijodo-Verbindung.* $[MJ_2]$. *Trans-Verbindung.* α) *Allein.* — *Bzw. Platopropylsulfinjodid.* $Pt((C_3H_7)_2S.J)_2$. — Darst. wie bei trans-$[MJ_2]$. — Rote lange rhombische Prismen. RUDELIUS (I, 17; II, 503). Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 1.7443 : 1 : 2.0686. Langprismatisch parallel der b-Achse, a {100}, c {001}, am Ende selten o {111}. (111) : (1$\bar{1}$1) = *106° 17'; (001) : (111) = 67° 15'; (100) : (111) = *62° 42'. Nach c vollkommen spaltbar, weniger nach a. Ebene der optischen Achsen ist a, erste Mittellinie die c-Achse. Achsenwinkel in Glas etwa 84°. WEIBULL (*a. a. O.*, 128). Schmp. 133°. RUDELIUS.

β) *Mit Platojodid.* $PtJ_2,[MJ_2]$. — Aus der alkoh. Lsg. von $[MJ_2]$ und der aeq. Menge von K_2PtJ_4 in wss. Lsg. — Aus Chloroform dunkelrote kleine prismatische Kristalle. Schmp. 161°. RUDELIUS (I, 32; II, 508).

α)		RUDELIUS.		
	Berechnet	Gefunden		
Pt	28.47	28.68	28.44	28.55
S	9.34	9.10		
J	37.08		37.37	

β)		RUDELIUS.
	Berechnet	Gefunden
Pt	34.39	34.41
J	44.80	44.77

γ) *Mischkristalle mit* $[MBr_2]$. — S. unter 10.

9. *Chlorojodo-Verbindung.* $[MClJ]$. *Cis-Verbindung.* — *Bzw. Platosemidipropylsulfinjodochlorid.* $Cl.Pt.((C_3H_7)_2S)_2.J$. — Aus cis-$[MCl_2]$ und 1 Mol. KJ in wss. Lsg. bei gelindem Erwärmen. — Lange prismatische Kristalle. Schmp. 111°. Wl. in A.; ll. in Chloroform. — Gef. 32.55 % Pt, 10.43 S (ber. 32.86, 10.78). RUDELIUS (I, 10; II, 503).

10. *Mischkristalle der Halogeno-Verbindungen.* — WEIBULL erhielt Mischkristalle von „α-Chlorid" [wohl cis-$[MCl_2]$ gemeint] mit $[MBr_2]$, und zwar rhombische Tafeln von der optischen Orientierung des $[MJ_2]$ und Kombination der 3 Pinakoide; ebenso auch Kristalle von $[MBr_2]$ mit $[MJ_2]$. Trans-$[MCl_2]$ krist. nicht mit $[MBr_2]$ oder $[MJ_2]$ zusammen.

11. *Oxalato-Verbindung.* $[M(C_2O_4)]$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. β-Oxalat.* — Aus konz. Lsg. von trans-$[M(SO_4)]$ durch $(NH_4)_2C_2O_4$. — Kristallinischer Nd. L. in W., A. und Chloroform. — Gef. 37.63 % Pt, 12.12 S (ber. 37.57, 12.33). RUDELIUS (I, 21; II, 507).

12. *Dicyano-Verbindung.* $[M(CN)_2]$. *Trans-Verbindung.* (?) — Konnte nicht erhalten werden. — Gibt man zu trans-$[M(SO_4)]$ überschüssiges KCN, so löst sich der zunächst entstandene Nd. wieder leicht. Es wird aber $(C_3H_7)_2S$ frei und aus der Lsg. krist. $K_2Pt(CN)_4$. Bei Anwendung einer aeq. Menge von KCN entsteht, doch auch unter Entw. von $(C_3H_7)_2S$, eine bleibende Fällung, die außerordentlich wl. in A., Ae., und Chloroform ist und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als weißer Firnis gesteht. — Gef. 57.08 % Pt, 6.79 S (ber. für $[Pt((C_3H_7)_2S)_2(CN)_2]$ 40.37, 13.25). — Auch durch Einw. von $(C_3H_7)_2S$ auf $K_2Pt(CN)_4$ konnte die Verb. nicht erhalten werden. RUDELIUS (I, 18).

13. *Dirhodano-Verbindung.* $[M(SCN)_2]$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. β-Rhodanid.* — Aus trans-$[M(SO_4)]$ mit KSCN. — Gelber Nd.; aus Chloroform dicke schiefe undeutliche Kristalle. RUDELIUS (I, 22; II, 507).

14. *Chromato-Verbindung.* $[M(CrO_4)]$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. β-Chromat.* — Man fällt die Lsg. von trans-$[M(SO_4)]$ mit $K_2Cr_2O_7$ oder besser K_2CrO_4. — Aus Chloroform rote kurz prismatische Kristalle mit lamellenförmig gestreiften Flächen. RUDELIUS (I, 21; II, 507).

13.	Berechnet	RUDELIUS. Gefunden	
Pt	35.64	36.17	35.26
S	23.40		22.26

14.	Berechnet	RUDELIUS. Gefunden	
$Pt + Cr_2O_3$	49.53	50.28	
S	11.70		11.18

a[4, b]) *Mit Iso-Propylsulfin.* 1. *Allgemeines.* — Andere O-Salze als $[M(NO_2)_2]$ sind kaum darstellbar, weil das $[MCl_2]$ sogar bei Zusatz von 2 Mol. iso-$(C_3H_7)_2S$ weder von Ag_2SO_4 noch von $AgNO_3$ zers. wird. Verss., $[M(SO_4)]$ aus $[MCl_2]$ mit H_2SO_4 und $[M(NO_3)_2]$ aus Platinnitrat mit iso-$(C_3H_7)_2S$ darzustellen, führten bei der Analyse zu keinen annehmbaren Formeln. RUDELIUS (I; II, 511).

2. *Dinitrito-Verbindung.* $[M(NO_2)_2]$. *Trans-Verbindung.* — Aus K_2PtCl_4 und iso-$(C_3H_7)_2S$. — Farblose kurze trikline Prismen. RUDELIUS (I, 43; II, 511). Triklin pinakoidal. a : b : c = 1.6924 : 1 : ? $\alpha = 96^\circ 5'$; $\beta = 96^\circ 40^1/_2'$; $\gamma = 90^\circ 38^1/_2'$. Sechsseitige Prismen von a{100}, m{110} und p{1$\bar{1}$0}, am Ende c{001}. (110) : (100) = *58° 23'; (1$\bar{1}$0) : (100) = *60° 24'; (100) : (001) = *83° 13'; (110) : (001) = 81° 17'; (1$\bar{1}$0) : (001) = 91° 54½'. Gute Spaltbarkeit nach c. WEIBULL (*Z. Kryst.* **14**, (1888) 134). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 22). Bei 210° zers., ohne zu schmelzen. RUDELIUS.

	Berechnet	RUDELIUS. Gefunden	
Pt	37.29	37.38	
S	12.24	12.42	
N	5.35		5.68

3. *Dinitrato-Verbindung.* $[M(NO_3)_2]$. *Trans-Verbindung.* (?) — Konnte nicht erhalten werden. — Gibt man zu dem aus $[M(SO_4)]$ mit $Ba(NO_3)_2$ dargestellten $Pt(NO_3)_2$ [im Original „Platinanitrat"] iso-$(C_3H_7)_2S$, schüttelt, filtriert von dem zuerst ausgeschiedenen dunkelbraunen amorphen Nd. ab und läßt kristallisieren, so erhält man einen gelben voluminösen, in A. und Chloroform ll. Nd., der 43.60% Pt, 9.55 S (ber. 35.14, 11.53) enthält. RUDELIUS (I, 42).

4. *Sulfato-Verbindung.* $[M(SO_4)]$. *Trans-Verbindung.* (?) — Konnte nicht erhalten werden. — Behandelt man $[MCl_2]$ mit überschüssiger konz. H_2SO_4, erwärmt die unter Entw. von HCl erhaltene Lsg. auf dem Wasserbade, solange noch Geruch nach HCl bemerkbar ist und verd. sie dann mit W., so erhält man einen dunkelbraunen Nd. (gef. nach dem Waschen und Umkristallisieren aus A. 51.80% Pt), aus dessen Filtrat sich ein Brei hellgelber feiner Nadeln abscheidet, mit 39.53% Pt und 13.17 S (woraus Pt : S ungefähr 1 : 2, statt 1 : 3). Bei Einw. von iso-$(C_3H_7)_2S$ auf „Platinasulfat" entsteht eine dunkelbraune ölige Fällung, aus der sich keine einheitlichen Prodd. abscheiden lassen. RUDELIUS (I, 42).

5. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. *Trans-Verbindung.* — Aus K_2PtCl_4 und iso-$(C_3H_7)_2S$. — Gelbe trikline Kristalle. RUDELIUS (I, 35; II, 510). Triklin pinakoidal. a : b : c = 1.4173 : 1 : ? $\alpha = 93^\circ 9'$; $\beta = 95^\circ 29^1/_2'$; $\gamma = 90^\circ 2'$. Tafeln von c{001}, mit a{100}, b{010}, m{110}, p{1$\bar{1}$0}. (100) : (110) = 54° 29'; (100) : (1$\bar{1}$0) = *54° 56'; (1$\bar{1}$0) : (0$\bar{1}$0) = 35° 24'; (110) : ($\bar{1}$10) = *70° 35'; (001) : (100) = 84° 30'; (001) : (010) = 86° 50'; (001) : (110) = *84° 15'; (001) : (1$\bar{1}$0) = *89° 24'. Vollkommen spaltbar nach c. Auf c ein Achsenbild mit asymmetrischer Dispersion sichtbar. WEIBULL (*a. a. O.*, 130). Schmp. 163°. Wl. in Ae. und A. (264 T. bei 15°); ll. in Chloroform. RUDELIUS.

	Berechnet	Rudelius. Gefunden					
Pt	38.84	38.93	38.71	38.75		38.48	
C	28.69						28.62
H	5.58						5.48
S	12.75				12.63	12.28	

6. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2]$. *Trans-Verbindung.* — Aus K_2PtBr_4 und iso-$(C_3H_7)_2S$. — Rotgelbe monokline Kristalle. Rudelius (I, 40; II, 510). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.6543 : 1 : 0.9004. $\beta = 98^\circ 44^1/_2'$. Sechsseitige nach der b-Achse verlängerte Prismen von a{100}, r{101}, ϱ{$\bar{1}$01}, am Ende p{110}. (001) : (110) = *58° 33'; (100) : (101) = *54° 50'; (101) : ($\bar{1}$01) = 56° 49'; ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$00) = *68° 21'; (101) : (110) = 72° 30$^1/_2$'; ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10) = 78° 52'. Spaltbar nach a. Starke negative Doppelbrechung. Die Ebene der optischen Achsen ist senkrecht zu {010} und bildet 4° mit der a-Achse im stumpfen Winkel β. Achsenwinkel 66° 25' in Glas. $\varrho > v$. Weibull. Schmp. 174°. Rudelius.

7. *Dijodo-Verbindung.* $[MJ_2]$. *Trans-Verbindung.* — Aus K_2PtJ_4 und iso-$(C_3H_7)_2S$. — Rote kurze dicke Kristalle. Rudelius (I, 41; II, 511). Triklin pinakoidal. a : b : c = 1.5826 : 1 : 1.8507. $\alpha = 90^\circ 54'$; $\beta = 98^\circ 13^1/_2'$; $\gamma = 96^\circ 31'$. Nach der c-Achse verlängerte Prismen von a{100}, m{110}, p{1$\bar{1}$0}, c{001}, r{$\bar{1}$01}. (100) : (110) = *52° 45'; (100) : (1$\bar{1}$0) = *62° 18'; ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01) = *43° 40'; ($\bar{1}$01) : (001) = *54° 43'; (001) : (100) = 81° 37'; (001) : (110) = *84° 15'; (001) : (1$\bar{1}$0) = 86° 54'; (101) : ($\bar{1}$10) = 64° 35'; ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10) = 69° 46'. Vollkommen spaltbar nach c, ziemlich gut nach a. Weibull (*a. a. O.*, 131). Schmp. 176°. Rudelius.

6.	Berechnet	Rudelius. Gefunden	7.	Berechnet	Rudelius. Gefunden
Pt	32.99	32.72	Pt	28.47	28.49
Br	27.07	27.10	J	37.08	36.90

8. *Mischkristalle der Dihalogeno-Verbindungen.* — Eine Mischung der Zus. $2[MCl_2] + 1[MBr_2]$ krist. in der Form des reinen $[MBr_2]$. a : b : c = 1.6588 : 1 : 0.886. $\beta = 98^\circ 1^1/_2'$. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu {010}; die erste Mittellinie fällt nahezu mit der a-Achse zusammen. Achsenwinkel in Glas 65° 30'. Mischkristalle aus gleichen Gewichtsmengen $[MBr_2]$ und $[MJ_2]$ sowie aus $[MBr_2]$ mit der doppelten Menge $[MJ_2]$ sind monoklin mit dem Habitus des $[MBr_2]$, manchmal aber sehr unsymmetrisch ausgebildet. a : b : c = 1.6125 : 1 : 0.9149, $\beta = 98^\circ 24'$; sowie 1.6005 : 1 : 0.9159, $\beta = 98^\circ 22'$. Beide spaltbar nach a{100}. — Aus Gemengen von $[MBr_2]$ mit der achtfachen Menge $[MJ_2]$ entsteht ein Gemenge monokliner und trikliner Kristalle mit a : b : c = 1.6046 : 1 : 0.9002, $\beta = 98^\circ 6'$, spaltbar nach a{100} und unvollkommen nach ϱ{$\bar{1}$01}, teils vom Habitus des $[MBr_2]$, teils unsymmetrisch ausgebildet. Der trikline Bestandteil zeigt den Habitus des monoklinen $[MBr_2]$ mit a : b : c = 1.623 : 1 : 1.881, $\alpha = 91^\circ 13^1/_2'$, $\beta = 97^\circ 37'$, $\gamma = 95^\circ 20'$. Ebene der optischen Achsen fast senkrecht zu a{100}. — Eine Mischung von $[MCl_2]$ mit den (ersten) Mischkristallen von $[MBr_2]$ und $[MJ_2]$ liefert Kristalle, die in Habitus, Formen und Spaltbarkeit mit denen des reinen triklinen $[MCl_2]$ nahe übereinstimmen. Mischt man diese Kristalle noch mit der gleichen Menge von $[MBr_2] + [MJ_2]$, so entstehen hellrote trikline Kristalle, aber in Habitus und Flächenausbildung dem monoklinen $[MBr_2]$ ziemlich ähnlich; a : b : c = 1.6765 : 1 : 0.9410, $\alpha = 90^\circ 19'$, $\beta = 99^\circ 36'$, $\gamma = 91^\circ 5^1/_2'$; ohne vollkommene Spaltbarkeit; Ebene der optischen Achsen fast normal zu a{100} und fast parallel der Kante a : r. Sehr häufig zeigen alle diese Mischkristalle untereinander große Winkelschwankungen. Weibull.

9. *Dirhodano-Verbindung.* $[M(SCN)_2]$. *Trans-Verbindung.* — Aus $K_2Pt(SCN)_4$ und iso-$(C_3H_7)_2S$. — Wahrscheinlich trikline Kristalle. Schmp. 102°. Ll. in A. und Chloroform. — Gef. 36.01% Pt, 23.09 S (ber. 35.64, 23.40). Rudelius (I, 44; II, 511).

a[5]) *Di-x-dibutylsulfinplatin.* $[Pt((C_4H_9)_2S)_2X_2]$. $Pt((C_4H_9)_2S)_2$ = M. a[5, a]) *Mit Normal-Butylsulfin.* 1. *Dinitrito-Verbindung.* $[M(NO_2)_2]$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platobutylsulfinnitrit.* — Aus $K_2Pt(NO_2)_4$ und $(C_4H_9)_2S$ oder auch auf

anderem Wege bildet sich nur diese Verb. — Farblose dicke rhombische Kristalle. HJ. LÖNDAHL (*Lunds Årsskr.* 24, (1887/88) 4); bei C. W. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 514). Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.898 : 1 : 2.067. Tafeln von c{001}, am Rande o{111}, w{112}, p{110}. (001) : (111) = *72° 5'; (111) : (1$\bar{1}$1) = *78° 58'; (110) : (1$\bar{1}$0) = 83° 52'; (111) : (1$\bar{1}$0) = 84° 10'; (112) : (001) = 57° 6½'. Ebene der optischen Achsen ist c. WEIBULL (*a. a. O.*, 136). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 23). Schmp. 193°. LÖNDAHL.

2. *Dinitrato-Verbindung.* $[M(NO_3)_2]$. *Cis-Verbindung.* — *Bzw. Platosemidibutylsulfinnitrat.* $NO_3.Pt.((C_4H_9)_2S)_2.NO_3$. — Aus cis-$[MCl_2]$ und $AgNO_3$. Trotz Anwendung alkoh. Lsgg. erfolgt die Rk. augenscheinlich in zwei Absätzen: zunächst starke Fällung, dann sehr langsame und erst nach 2 Tagen einigermaßen vollständige. — Sirupdicke Flüssigkeit. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 515).

1.	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden		2.	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden
Pt	33.68	33.80		Pt	31.92	32.54
S	11.05	11.37		N	4.58	3.98
N	4.83		5.52	(Cl	0	1.29)

3. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. *α) Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platobutylsulfinchlorid.* $Pt((C_4H_9)_2S.Cl)_2$. — Unmittelbar bei Ggw. von A. oder entsprechend den sonstigen Verbb. des Typus trans-$[PtA_2Cl_2]$. — Heller gelb als cis-$[MCl_2]$, etwas grünlich. Vierseitige asymmetrische Tafeln. LÖNDAHL. Triklin pinakoidal. α = 111° 31'; β = 136° 19½'; γ = 88° 6'. Vierseitige Tafeln von c{001}, begrenzt von b{010} und a{100}. (001) : (010) = 60° 14'; (001) : (100) = 40° 7'; (100) : (010) = 68° 50'. Spaltbar nach c. Auslöschung auf c etwa 20° gegen die Kante c : b. WEIBULL (*a. a. O.*, 135). Schmp. 77°. LÖNDAHL.

β) Cis-Verbindung. — *Bzw. Platosemidibutylsulfinchlorid.* $Cl.Pt.((C_4H_9)_2S)_2.Cl$. — Aus $(C_4H_9)_2S$ und K_2PtCl_4 als Hauptprod. — Orangegelbe große asymmetrische Kristalle. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 513). Triklin pinakoidal. α = 102° 44'; β = 87° 3'; γ = 114° 25'. Kombination von a{100}, b{010}, c{001}. Häufig Zwillinge nach b. (010) : (001) = 77° 21'; (010) : (100) = 65° 38'; (100) : (001) = 87° 27'. Vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen fast senkrecht zu b und c. Die erste Mittellinie bildet 10° mit der Normalen zu c. WEIBULL. Schmp. 40°. Zll. in A. und Ae. Das Verhalten gegen $AgNO_3$ [s. bei $[M(NO_3)_2]$] beweist die Konstitutionsformel. LÖNDAHL.

α)	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden	β)	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden	
Pt	34.95	35.16	Pt	34.92	34.89	
S	11.47	10.98	S	11.47	10.53	
Cl	12.72	12.92	Cl	12.72		12.39

γ) Löndahl's γ-Chlorid. — S. $[Pt((C_4H_9)_2S)_4]PtCl_4$.

4. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2]$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platobutylsulfinbromid.* — Aus der Lsg. von $[M(SO_4)]$ [über das im Original nähere Angaben fehlen] durch KBr oder unmittelbar aus K_2PtBr_4. — Braungelbe rhombische Tafeln. LÖNDAHL. Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Tafelfläche und parallel der längeren Begrenzungskante. Bisectrix normal zur Tafelfläche. WEIBULL (*a. a. O.*, 136). Schmp. 65°. LÖNDAHL.

5. *Dijodo-Verbindung.* $[MJ_2]$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platobutylsulfinjodid.* — Darst. entsprechend der von $[MBr_2]$. — Dunkelrote rhombische Tafeln. LÖNDAHL. a : b : c = 1.256 : 1 : ? b{010} mit p{110} und c{001}. Vollkommen spaltbar nach b. Ebene der optischen Achsen ist a{100}, erste Mittellinie die b-Achse. Achsenwinkel in Glas etwa 70°. WEIBULL. Schmp. 67°. LÖNDAHL.

4.	Berechnet	Löndahl. Gefunden		5.	Berechnet	Löndahl. Gefunden	
Pt	30.14	30.20	30.24	Pt	26.31	26.40	26.36
S	9.89	8.78	9.90	S	8.64	8.83	8.52
Br	24.73	24.83	24.85	J	34.28	34.56	34.24

a[5, b]) *Mit Iso-Butylsulfin.* 1. *Dihydroxo-Verbindung.* $[M(OH)_2]$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platobutylsulfinhydrat.* — Scheidet man aus trans-$[M(SO_4)]$ in nicht zu verd. Lsg. H_2SO_4 mit $Ba(OH)_2$ ab, so fällt auch ein Teil der Verb. als klebrige M., die man bei 70° trocknet. — Die Lsg. reagiert alkal., scheint jedoch CO_2 nicht aufzunehmen. HCl fällt $[MCl_2]$. — Gef. 38.08% Pt (ber. 37.43). H. Löndahl (*Lunds Årsskr.* 24); bei C. W. Blomstrand (*J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 519).

2. *Dinitrito-Verbindung.* $[M(NO_2)_2]$. α) *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platobutylsulfinnitrit.* $Pt((C_4H_9)_2S.NO_2)_2$. — Aus trans-$[M(SO_4)]$ und KNO_2. — Farblose rhombische Tafeln. Löndahl (*a. a. O.*, 517). Monoklin. a : b : c = 1.5807 : 1 : ? β = 132° 12′. Tafeln von c{001}, begrenzt von p{110}. (001) : (110) = 64° 8′; (110) : (1$\bar{1}$0) = 99° 0′. Unvollkommen spaltbar nach c. Auslöschung auf c diagonal, kein Achsenbild sichtbar. M. Weibull (*Z. Kryst.* 14, (1888) 139). S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 23). Schm. unter Zers. bei 195°. Löndahl.

β) *Cis-Verbindung.* — *Bzw. Platosemidibutylsulfinnitrit.* $NO_2.Pt.((C_4H_9)_2S)_2.NO_2$. — Aus $K_2Pt(NO_2)_4$ und dem Sulfin. — Sehr kleine vierseitige, Löndahl (*a. a. O.*, 517), wahrscheinlich rhombische dünne, Weibull, Tafeln. Schm. unter Zers. bei 183°. Löndahl.

α)	Berechnet	Löndahl. Gefunden	β)	Berechnet	Löndahl. Gefunden	
Pt	33.68	33.69	Pt	33.68	33.25	
N	4.84	4.53	S	11.05	10.75	
			N	4.84		4.94

3. *Dinitrato-Verbindung.* $[M(NO_3)_2]$. α) *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platobutylsulfinnitrat.* $Pt((C_4H_9)_2S.NO_3)_2$. — Man zers. trans-$[MCl_2]$ mit $AgNO_3$ in alkoh. Lsg. Sehr leicht vollständig. — Farblose schief abgestumpfte Prismen. Löndahl (*a. a. O.*, 518). Rhombisch. a : b : c = 0.8054 : 1 : 0.9386. Kurze Prismen von p{110} mit r{101}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *77° 42′; (101) : ($\bar{1}$01) = *98° 44′; (101) : (110) = 53° 46′. Ohne deutliche Spaltbarkeit. Ebene der optischen Achsen ist {001}; erste Mittellinie die a-Achse. Weibull. S. a. Groth (*a. a. O.*, 125). Unl. in W.; wl. in A.; ll. in Ae. und Chloroform. Löndahl.

β) *Cis-Verbindung.* — *Bzw. Platosemidibutylsulfinnitrat.* $NO_3.Pt.((C_4N_9)_2S)_2.NO_3$. — Aus cis-$[MBr_2]$ oder -$[MJ_2]$ (hiernach die Analysen) und alkoh. $AgNO_3$. Die Einw. erfolgt ziemlich träge, besonders bei $[MBr_2]$. Ein völlig von Br oder J freies Prod. konnte auch in einigen Tagen nicht erhalten werden. — Aus A. — Chloroform-Gemisch schiefe vierseitige monokline Kristalle. H. Löndahl (*Lunds Årsskr.* 27, (1890/91) II, No. 3, 21).

α)	Berechnet	Löndahl. Gefunden	β)	Berechnet	Löndahl. Gefunden	
Pt	31.91	31.48	Pt	31.92	32.12	
S	10.47	10.27	N	4.48		4.65

Das analysierte Prod. β) enthielt eine Spur J; das aus $[MBr_2]$ gewonnene 3.29% Br, nicht als Dibromo- sondern als Nitratobromo-Verbindung. Löndahl.

4. *Sulfo-Verbindung.* [MS] (?). — Aus der Lsg. von trans-$[M(SO_4)]$ durch K_2S als braune ölige, allmählich erhärtende Fällung. Löndahl bei Blomstrand (*a. a. O.*, 519).

5. *Sulfato-Verbindung.* $[M(SO_4)],2H_2O$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platobutylsulfinsulfat.* — Man läßt die wss. Lsg. von trans-$[MCl_2]$ und Ag_2SO_4 freiwillig verdunsten, entfernt beigemengtes zähes Prod. mit Ae. und krist. aus A. um. — Farblose kleine Prismen mit schief abgestumpften Enden. Ll. in A. und Chloroform. — Gef. 31.75% Pt, 15.55 S (ber. 31.50, 15.51). LÖNDAHL (*a. a. O.*, 518).

6. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. *α) Trans-Verbindung.* — *Bzw. β-Chlorid. Bzw. Platobutylsulfinchlorid.* $Pt((C_4H_9)_2S.Cl)_2$. — $α^1$) *Allein.* — Darst. wie gewöhnlich; in alkoh. Lsg. auch unmittelbar, dann aber zusammen mit cis-$[MCl_2]$. — Grünlichgelbe schiefe vierseitige monokline Tafeln. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 516). a : b : c = 1.5582 : 1 : ? β = 131° 51'. Tafeln von c{001}, begrenzt von p{110}. (001) : (110) = 64° 11'; (110) : (1$\bar{1}$0) = 98° 30½'. Spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen {010}. WEIBULL (*a. a. O.*, 137). Schmp. 139°. Schwerer l. in A. und Ae. als cis-$[MCl_2]$. LÖNDAHL.

		LÖNDAHL.	
Pt	34.95	34.87	
C	34.41		33.73
H	6.45		6.44
S	11.47	11.36	
Cl	12.72	11.59	
$[Pt((C_4H_9)_2S)_2Cl_2]$	100.00		

$α^2$) *Mit Jod.* $[MCl_2],J_2$ (?). — Ist *Diplatinibutylsulfinjodochlorid,* $[J.Pt.((C_4H_9)_2S.Cl)_2]_2$, mit einer Bindung zwischen den beiden vierwertigen Pt-At. — Die Lsg. von $α^1$) mit J in Chloroform, woraus sich $[Pt((C_4H_9)_2S)_2Cl_2J_2],J_2$ abgeschieden hat, dampft man weiter ein und krist. das rotgelbe Kristallpulver aus einem Gemisch von Chloroform und A. um. — Große sechsseitige Tafeln. Gelindes Erhitzen zers. nicht. Unl. in Aether. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 521).

	Berechnet		LÖNDAHL. Gefunden		
Pt	28.47		28.27	29.52	30.51
S	9.34			9.67	
Cl	10.36	28.90			28.28
J	18.54				

$α^3$) *Mit Schwefelkohlenstoff.* $[MCl_2],CS_2$. — Aus der Lsg. von $α^1$) in CS_2. — Die Kristalle werden bald matt und undurchsichtig. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 516). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.3811 : 1 : 1.7265; β = 110° 36'. Tafeln nach c{001}, am Rande p{110}, q{011}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *104° 33'; (001) : (110) = *77° 34'; (001) : (011) = *58° 15'; (110) : (011) = 38° 11½'; ($\bar{1}$10) : (011) = 56° 0'. Unvollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen {010}. WEIBULL (*a. a. O.*, 138).

$α^4$) *Mit Chloroform.* $[MCl_2],xCHCl_3$. $α^{4,a}$) *Mit 1 Mol.* $CHCl_3$. — Aus der Lsg. von $α^1$) in Chloroform. — Die Kristalle werden bald matt und undurchsichtig. — Gef. 17.64% $CHCl_3$ (ber. 17.23). LÖNDAHL.

$α^{4,b}$) *Mit 2 Mol.* $CHCl_3$. — Wie $α^{4,a}$). — Gef. 29.99% $CHCl_3$ (ber. 29.77). LÖNDAHL.

β) Cis-Verbindung. — *Bzw. α-Chlorid. Bzw. Platosemidibutylsulfinchlorid.* $Cl.Pt.((C_4H_9)_2S)_2.Cl$. — Entsteht unmittelbar in wss. Lsg.; in alkoh., mit trans-$[MCl_2]$ zusammen. — Dünne vierseitige rhombische Tafeln. Schmp. 83°. LÖNDAHL.

		LÖNDAHL.		
Pt	34.95	34.48	33.99	
C	34.41			35.04
H	6.45			6.97
S	11.47		11.61	
Cl	12.72	12.44	12.54	
$[Pt((C_4H_9)_2S)_2Cl_2]$	100.00			

γ) *Weibull's α-Chlorid.* — S. $[Pt((C_4H_9)_2S)_4]PtCl_4$.

7. *Nitratochloro-Verbindung.* $[M(NO_3)Cl]$. *Cis-Verbindung.* — *Bzw. Platosemidibutylsulfinchloronitrat.* $Cl.Pt.((C_4H_9)_2S)_2.NO_3$. — Man verdampft cis-$[MCl_2]$ mit 2 Mol. $AgNO_3$ in alkoh. Lsg. und entfernt etwas beigemengte zähe M. mit A. — Kleine schiefe vierseitige Tafeln. Ll. in Ae. und Chloroform. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 518). [Analysen fehlen.]

8. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2]$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platobutylsulfinbromid.* $Pt((C_4H_9)_2S.Br)_2$. — Aus trans-$[Pt(SO_4)]$ und KBr; oder unmittelbar. — Dünne sechsseitige Tafeln. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 517). Wahrscheinlich rhombisch; mit trans-$[MCl_2]$ und -$[MJ_2]$ isomorph. WEIBULL (*a. a. O.*, 138). Schmp. 143° bis 144°. — Gef. 30.00% Pt, 9.35 S, 25.30 Br (ber. 30.14, 9.89, 24.73). LÖNDAHL.

9. *Dijodo-Verbindung.* $[MJ_2]$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platobutylsulfinjodid.* $Pt((C_4H_9)_2S.J)_2$. — Wie $[MBr_2]$. — Rote sechsseitige rhombische Tafeln. LÖNDAHL. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 1.7366 : 1 : 2.233. Tafeln von c{001}, begrenzt von a{100} und o{111}. (001) : (111) = 68° 47½'; (111) : (1$\bar{1}$1) = *107° 46'; (100) : (111) = *62° 16'. Vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen ist a, erste Mittellinie die c-Achse. WEIBULL. Schmp. 187°. LÖNDAHL.

10. *Chromato-Verbindung.* $[M(CrO_4)]$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platobutylsulfinchromat.* $Pt((C_4H_9)_2S)_2CrO_4$. — Man fällt $[M(SO_4)]$-Lsg. mit K_2CrO_4. — Rote gut ausgebildete Prismen. Schmp. 154°. Ll. in A. und Chloroform. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 518).

9.	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden	
Pt	26.31	26.34	26.33
S	8.64	8.79	
J	34.28		34.52

10.	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden
Pt	32.24	31.87
S	10.61	10.34
Cr	8.62	8.50

$\alpha^{5,c}$) *Mit Sekundär-Butylsulfin.* 1. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. *Cis-Verbindung.* — *Bzw.* $Cl.Pt.((C_4H_9)_2S)_2.Cl$. — Man schüttelt wss. K_2PtCl_4 mit sekundär-$(C_4H_9)_2S$, behandelt die zuerst butterartige, dann allmählich hart werdende M. mit Ae. (aus der äth. Lsg. erhält man beim Verdunsten ein öliges nicht näher untersuchtes Prod.), filtriert, löst in Chloroform und läßt verdunsten. — Rote kleine, aber deutliche vierseitige fast rechtwinklige Tafeln. Unl. in Ae.; wl. in A. Ag_2SO_4 bildet langsam ein in W. unl. unkristallisierbares Prod. Sekundär-$(C_4H_9)_2S$ verändert nicht. — Gef. 34.52% Pt (ber. 34.95). H. LÖNDAHL (*Lunds Årsskr.* 27, (1890/91) II, No. 3, 27).

2. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2]$. *Cis-Verbindung.* — *Bzw.* $Br.Pt.((C_4H_9)_2S)_2.Br$. — Aus K_2PtBr_4 und dem Sulfin. — Aus Chloroform goldgelbe vierseitige Tafeln, heller als $[MCl_2]$. — Gef. 31.07% Pt (ber. 30.14). LÖNDAHL (*a. a. O.*, 28).

3. *Dijodo-Verbindung.* $[MJ_2]$. *Cis-Verbindung.* — *Bzw.* $J.Pt.((C_4H_9)_2S)_2.J$. — Aus wss. K_2PtJ_4 und dem Sulfin. — Rote vierseitige unbedeutend schiefe Tafeln. — Gef. 26.84% Pt (ber. 26.31). LÖNDAHL.

a[6]) *Di-x-diisoamylsulfinplatin.* $[Pt((C_5H_{11})_2S)_2X_2]$. $Pt((C_5H_{11})_2S)_2$ = **M.** 1. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. *Cis-Verbindung.* — *Bzw. Platosemidiamylsulfinchlorid.* $Cl.Pt.((C_5H_{11})_2S)_2.Cl$. — Auf K_2PtCl_4 wirkt iso-$(C_5H_{11})_2S$ nur sehr träge und kaum nach Tagen vollständig ein. Das halbflüssige, zuletzt erhärtende Prod. ist ll. in A. und gibt daraus rotgelbe wohl ausgebildete Kristalle. — Gef. 31.65% Pt (ber. 31.76). C. W. BLOMSTRAND mit RUDELIUS (*J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 525).

2. *Dijodo-Verbindung.* $[MJ_2]$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platoamyldisulfinjodid.* $Pt((C_5H_{11})_2S.J)_2$. — Aus K_2PtJ_4-Lsg. und 2 Mol. iso-$(C_5H_{11})_2S$. — Rote Kristalle. Schwer l. in A.; ll. in Chloroform. — Gef. 24.00 % Pt (ber. 24.46). BLOMSTRAND mit RUDELIUS.

b) Di-x-dibenzylsulfinplatin. **$[Pt(C_6H_5CH_2)_2S)_2X_2]$.** **$Pt((C_6H_5CH_2)_2S)_2$ = M.** 1. *Dinitrito-Verbindung.* *α) Allein.* $[M(NO_2)_2]$. — *Bzw. Platobenzylsulfinnitrit.* $Pt((C_6H_5CH_2)_2S.NO_2)_2$. — Unmittelbar durch $K_2Pt(NO_2)_4$ auch bei Ggw. von A. sehr träge. — Schmp. 126°. H. LÖNDAHL (*Lunds Årsskr.* 24); bei C. W. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] **38**, (1888) 522).

β) Mit Chloroform. $[M(NO_2)_2],2CHCl_3$. — Aus *α)* in Chloroform-Lsg. — Verwittert schnell. LÖNDAHL.

2. *Hydroxonitrato-Verbindung.* $[M(OH)(NO_3)]$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. basisches Platobenzylsulfinnitrat.* $OH.(C_6H_5CH_2)_2S.Pt.(C_6H_5CH_2)_2S.NO_3$. — Durch Zers. des aus trans-$[MCl_2]$ mit $AgNO_3$ gebildeten $[M(NO_3)_2]$. — Sirup. Wl. in A. und Ae.; ll. in Chloroform. LÖNDAHL.

1, α)	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden
Pt	27.27	26.56
N	3.92	4.09

2.	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden
Pt	27.78	27.69
S	9.12	8.36

3. *Sulfato-Verbindung.* $[M(SO_4)]$. (?) — Konnte aus $[MCl_2]$ durch Ag_2SO_4 nicht erhalten werden. Es fand entweder keine Einw. statt oder trat beim Erhitzen Zers. ein. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 523).

4. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platobenzylsulfinchlorid.* $Pt((C_6H_5CH_2)_2S.Cl)_2$. — *α) Allein.* — Die Rk. zwischen dem Sulfin und einer Lsg. von K_2PtCl_4 geht ohne Zusatz von A. sehr schwierig von statten. Man krist. aus Chloroform oder aus einem Gemisch von A. und Chloroform um. — Grünlichgelbe Kristalle. Schmp. 159°. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 521).

		LÖNDAHL.		
Pt	28.10	28.02	27.87	
C	48.42			47.29
H	4.03			4.24
S	9.22	9.51	8.56	
Cl	10.23		10.12	
$[Pt((C_6H_5CH_2)_2S)_2Cl_2]$	100.00			

β) Mit Chloroform. $[MCl_2],CHCl_3$. — Monoklin prismatisch. a:b:c = 0.7085:1:1.906; β = 94°53'. Nach der a-Achse verlängerte Tafeln von c{001}, mit a{100}, b{010}, q{012}, o{$\bar{1}$11}. (001):(100) = 85°7'; (001):($\bar{1}$11) = *76°47'; ($\bar{1}$11):($\bar{1}\bar{1}$1) = *68°36'; ($\bar{1}$11):($\bar{1}$00) = *39°28'; (001):(012) = 42°30½'. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu {010}. WEIBULL (*Z. Kryst.* 14, (1888) 139). Wird an der Luft bald matt. — Gef. 14.95 % $CHCl_3$ (ber. 14.83). WEIBULL bei LÖNDAHL.

5. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2]$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platobenzylsulfinbromid.* $Pt((C_6H_5CH_2)_2S.Br)_2$. — *α) Allein.* — Aus K_2PtBr_4 und dem Sulfin viel leichter als $[MCl_2]$. — Aus einem Gemisch von A. und Chloroform erhält man nebeneinander Kristalle mit 1 Mol. Kristallalkohol und 1 Mol. Kristallchloroform. — Schmp. 139°. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 522). [Analyse S. 583.]

β) Mit Alkohol. $[MBr_2],C_2H_5OH$. — Triklin pinakoidal. a:b:c = 0.7381:1:0.5149. α = 100°40'; β = 110°12'; γ = 86°23½'. Kurze Prismen von b{010} vorherrschend, p{110}, a{100}, m{1$\bar{1}$0}, am Ende c{001} groß, kleiner: r{$\bar{1}$01}, o{$\bar{1}$11}, ω{$\bar{1}\bar{1}$1}

(010) : (110) = *54° 40′; (0$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}$0) = *54° 58′; (110) : (100) = 35° 6½′; (1$\bar{1}$0) : (100) = 35° 15½′; (001) : (010) = *79° 54′; (001) : (100) = 70° 5½′; (001) : (1$\bar{1}$0) = *79° 46′; (001) : ($\bar{1}$01) = *40° 9′; (001) : (110) = 67° 45½′; (001) : ($\bar{1}$11) = 44° 7′; (010) : ($\bar{1}$01) = 80° 5′; ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$11) = 23° 43′. Ohne deutliche Spaltbarkeit. WEIBULL (*a. a. O.*, 141).

γ) *Mit Chloroform.* $[MBr_2],CHCl_3$. — Isomorph und in Formen, Habitus und optischer Orientierung ähnlich $[MCl_2]$. a : b : c = 0.7382 : 1 : 1.9242; β = 92° 9½′. WEIBULL (*a. a. O.*, 140).

6. *Dijodo-Verbindung.* $[MJ_2]$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platobenzylsulfinjodid.* $Pt((C_6H_5CH_2)_2S.J)_2$. — Aus dem Sulfin und K_2PtJ_4. — Rote schiefe vierseitige Prismen. Schmp. 129°. LÖNDAHL.

5, α)	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden
Pt	24.90	25.04
S	8.17	8.06
Br	20.43	18.11

6.	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden
Pt	22.23	21.75
S	7.30	7.59
J	28.96	28.48

c) **Di-x-aethylensulfinplatin.** $[Pt(S(C_2H_4)_2S)X_2]$.

$Pt(S(C_2H_4)_2S) = M$. — [1 Mol. Aethylensulfin koordinativ zweiwertig.] — 1. *Allgemeines.* — Der Entdecker der Reihe, H. LÖNDAHL (*Lunds Årsskr.* 27, (1890/91) II, No. 3, 29) gibt die Formel

$$Pt\begin{matrix} X & & X \\ \dot{S}.(C_2H_4)_2.\dot{S} & \\ S.(C_2H_4)_2.S & \\ \dot{X} & & \dot{X} \end{matrix}Pt$$

und nimmt an, daß (bei der Dichloro-Verb.) mindestens zwei isomere Prodd. existieren. Von den Verbb. konnten $[M(SO_3)]$, $[M(ClO_3)_2]$ und die Phosphato-Verb. wegen ihrer leichten Löslichkeit in W. aus der Sulfato-Verb. und dem entsprechenden Alkalisalz nicht erhalten werden. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 32).

2. *Dihydroxo-Verbindung.* — Durch Versetzen der Sulfato-Verb. mit NaOH. — Hellbrauner Nd. Teilweise l. in Wasser. LÖNDAHL.

3. *Dinitrito-Verbindung.* — Weißgelber in W. unl. Niederschlag. LÖNDAHL.

4. *Dinitrato-Verbindung.* — Durch Verreiben von $[MCl_2]$ in W. mit $AgNO_3$. — Ll. in W. Aus dieser Lsg. warzenförmige aus Nadeln gebildete Aggregate. LÖNDAHL.

5. *Sulfato-Verbindung.* $x[M(HSO_4)_2]$ (I) *und* $y[M(SO_4)]$ (II). — Beim Zusammenreiben von $[MCl_2]$ mit wss. Ag_2SO_4 erhält man eine Lsg., aus der sich in quantitativer Ausbeute eine in W. ll. kristallinische M. abscheidet. — Das Prod. enthielt eine Spur Cl, war aber völlig frei von Ag und bestand zufolge der Analyse hauptsächlich aus I. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 31). [Analyse S. 584.]

6. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. — Gehört wohl größtenteils der β-[trans-]Reihe an. — Aus wss. K_2PtCl_4 und Aethylensulfin. — Braungelbes Pulver. Schm. nicht. Wird bei höheren Tempp. zers. unter Abgabe eines Oeles und B. eines Rückstands von PtS_2. Unl. in W., Methylalkohol, A., Ae., Chloroform, CS_2, Bzl. und Phenol. Nicht einheitlich, da es sich beim Behandeln mit mehr Aethylensulfin zwar zum größten Teil löst, zum Teil aber ungel. bleibt. Der ungel. Teil hat jedoch dieselbe quantitative Zus. wie der ursprüngliche Nd., sodaß es sich um verschiedene isomere Prodd. handeln muß. Ag_2SO_4 bildet beim Verreiben unter W. ziemlich leicht eine gelbe Lsg. Sie gibt mit KCl einen Nd., der ebenso wl. ist wie das ursprüngliche Salz. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 29).

5.	Berechnet für		Löndahl. Gefunden
	I	II	
Pt	38.31	47.45	40.27
S	25.15	23.36	23.62

6.	Berechnet	Löndahl. Gefunden
Pt	50.52	50.93
S	16.58	15.98
Cl	18.39	17.99

7. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2]$. — Gehört wahrscheinlich zur α-[trans-]Reihe. — Man gibt KBr zur Sulfato-Verb., oder behandelt besser K_2PtBr_4 unmittelbar mit Aethylensulfin. — Gelbes unschmelzbares unl. Pulver. Löndahl (*a. a. O.*, 30).

8. *Dijodo-Verbindung.* $[MJ_2]$. — 1. Aus der Sulfato-Verb. und KJ. — 2. Aus K_2PtJ_4 und Aethylensulfin. Besser als nach (1). — Schwarzbraunes unschmelzbares unl. Pulver. Löndahl (*a. a. O.*, 31).

7.	Berechnet	Löndahl. Gefunden
Pt	41.05	42.04
S	13.47	12.43
Br	33.68	33.87

8.	Berechnet	Löndahl. Gefunden nach (2)
Pt	34.27	35.48
S	11.25	10.33
J	44.64	45.12

9. *Oxalato-Verbindung.* — Aus der Sulfato-Verb. und Oxalsäure oder Oxalaten. — Voluminöser, aus mkr. Nadeln bestehender, in W. nicht völlig unl. Niederschlag. Löndahl (*a. a. O.*, 32).

10. *Dicyano-Verbindung.* — Weißer in W. unl. Nd. Wird durch Ueberschuß des Fällungsmittels unter Abgabe von Aethylensulfin zersetzt. Löndahl.

11. *Dirhodano-Verbindung.* — Entsprechend 10. Löndahl.

12. *Chromato-Verbindung.* — Hochgelbes in W. unl. Pulver. Löndahl.

13. *Dipermanganato-Verbindung.* — Bräunliches in W. unl. Pulver. Löndahl.

d) Di-x-dialkydithioalkylenglykolätherplatin. $[Pt(C_nH_{2n+1}.S.C_mH_{2m}.S.C_nH_{2n+1})X_2]$. d[1]) *Allgemeines.* — Die Verbb. und e[1]) [S. 587] werden aus den dimeren Verbb. $[Pt(S'')_2]PtCl_4$ (1 Mol. S'' koordinativ zweiwertig) durch Erwärmen erhalten. Sie leiten in methylalkoh. Lsg. den elektrischen Strom fast gar nicht, sind also nicht ionisiert. Bei Zusatz von S'' zur Lsg. aber steigt die Leitfähigkeit an, indem der Uebergang zum Typus $[PtS''_2]Cl_2$ stattfindet. Aus der Diskussion der Leitfähigkeitskurven läßt sich schließen, daß die Derivate der 1.2-Dithioäther am stabilsten, die der 1.3- und 1.5-Dithioäther weniger stabil sind. Die 1.1-Dithioäther, besonders aber die Disulfide R.S.S.R. haben die geringste Fähigkeit zur B. der komplexen Salze. [Einzelheiten im Original und bei den einzelnen Verbb.] L. Tschugaeff u. A. Kobljanski (*Z. anorg. Chem.* 83, (1913) 26). [Wegen der Konfiguration s. die Angaben bei der Dichloro-normal-propyl-Verb.]

d[2]) *Di-x-dimethyldithioaethylenglykolätherplatin.* $[Pt(CH_3.S.C_2H_4.S.CH_3)X_2]$. $Pt(CH_3.S.C_2H_4.S.CH_3)=M$. — $S''=CH_3.S.C_2H_4.S.CH_3$. — 1. *Dinitrito-Verbindung.* $[M(NO_2)_2]$. — 1. Man läßt bei Siedehitze überschüssiges $NaNO_2$ auf $[MCl_2]$ einwirken und wiederholt die Behandlung des Prod. mit $NaNO_2$ noch zweimal. — 2. Bei mehrstündigem Schütteln von $[PtS_2'']Pt(NO_2)_4$ mit überschüssigem Dithioäther und Eindampfen der Lsg. — Nach (1) farblose feine Nädelchen. Schm. unter starker Zers. bei 210.5° bis 211°. 100 g der Lsg. in Methylalkohol enthalten bei 25° im Mittel 0.078 g der Verb. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ zeigt keine merkliche Rk. — Gef. 47.51% Pt (ber. 47.65). L. Tschugaeff u. W. Chlopin (*Z. anorg. Chem.* 82, (1913) 409).

2. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. — Durch Erwärmen von $[PtS''_2]PtCl_4$. — Gelb. Schmp. 226°. L. in W., Methylalkohol, A. und in Chloroform,

wenn auch recht schwer. Die elektrische Leitfähigkeit der methylalkoh. Lsg. nimmt beim Zusatz von S" infolge B. von $[PtS''_2]Cl_2$ zu. Sie beträgt für eine Lsg. der Verd. v = 1500 (1 auf 1 g-Mol.) bei Zusatz von x Mol. Dithioäther auf 1 Mol. der gel. Verb.:

x	0	0.125	0.25	0.50	1.0	2.0
μ	3.3	32.3	56.2	99.2	143.8	152.5

Wss. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ verändert beim Schütteln nicht. — Gef. 50.25% Pt (ber. 50.24). TSCHUGAEFF u. KOBLJANSKI (*a. a. O.*, 14).

d[3]) *Di-x-diaethyldithioaethylenglykolaetherplatin.* $[Pt(C_2H_5.S.C_2H_4.S.C_2H_5)X_2]$. **$Pt(C_2H_5.S.C_2H_4.S.C_2H_5)$ = M.** — *S" = $C_2H_5.S.C_2H_4.S.C_2H_5$.* — 1. *Dinitrito-Verbindung.* $[M(NO_2)_2]$. — 1. Man läßt bei Siedehitze auf $[MCl_2]$ lösliche Nitrite, z. B. $NaNO_2$, in geringem Ueberschuß einwirken. — 2. Man behandelt $[PtS''_2]Pt(NO_2)_4$ [s. dieses] wiederholt mit konz. NaCl und ersetzt in dem gewonnenen $[MCl_2]$ das Cl durch NO_2 wie nach (1). — 3. Im Gemenge mit $[PtS''_2]Pt(NO_2)_4$, wenn man das letztere mit überschüssigem Dithioaether kocht, bis es sich gel. hat, und dann eindampft. — Nach (1) weißer Nd.; nach dem Umkristallisieren aus sd., mit etwas $NaNO_2$ versetztem W. feine seidenglänzende Nadeln. Schmp. 161° bis 161.5°. Wl. in k., zll. in h. W. 100 g methylalkoh. Lsg. enthalten bei 25° im Mittel 0.395 g der Verb. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ reagiert nicht. Geht beim Schütteln mit viel W. und überschüssigem Dithioaether in der Kälte allmählich in Lsg. und gibt dann nach dem Filtrieren und Versetzen mit $K_2Pt(NO_2)_4$ das dimere $[PtS''_2]Pt(NO_2)_4$. Diese Ueberführung in die dimere Verb. gelingt auch beim längeren Kochen der vorliegenden monomeren mit einem großen Ueberschuß von KNO_2 oder $NaNO_2$. — Gef. nach (1) 44.56% Pt, 6.60 N (ber. 44.65, 6.41). TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (*a. a. O.*, 406).

2. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. — Vgl. d[4], 2. — 1. Aus dem Dithioaether und K_2PtCl_4 in Ggw. von W. bei Siedehitze. L. TSCHUGAEFF u. W. SUBBOTIN (*Ber.* **43**, (1910) 1203). — 2. Man versetzt die noch h. Lsg. von $[PtS''_2]Pt(NO_2)_4$ in sd. W. mit überschüssigem $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, läßt erkalten, filtriert und dampft ein. TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (*a. a. O.*, 404). — 3. Bei wiederholtem Kochen von $[PtS''_2]Pt(NO_2)_4$ mit konz. NaCl-Lsg. nach $[PtS''_2]Pt(NO_2)_4 + 4NaCl \rightleftharpoons 2[PtS''Cl_2] + 4NaNO_2$ in umkehrbarer Reaktion. TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (*a. a. O.*, 406). — 4. Man erwärmt rotes $[PtS''_2]PtCl_4$ [s. dieses] trocken auf 136.5° oder mit Wasser. TSCHUGAEFF u. SUBBOTIN. — Gelb. Schmp. 188°. TSCHUGAEFF u. SUBBOTIN. Die elektrische Leitfähigkeit der methylalkoh. Lsg. nimmt bei Zusatz von Dithioaether infolge der B. von $[PtS''_2]Cl_2$ zu. Sie beträgt für Lsgg. der Verdd. v = 500 (μ_1) bzw. 1500 (μ_2) (1 auf 1 g-Mol.) bei Zusatz von x Mol. Dithioaether auf 1 Mol. der gel. Verb.:

x	0.00	0.125	0.25	0.50	1.00	2.00	8.00	24.00
μ_1	1.48	23.9	41.4	72.7	115.3	124.7	125.8	126.1
μ_2	3.1	26.6	47.5	91.4	140.0	150.4		

TSCHUGAEFF u. KOBLJANSKI (*a. a. O.*, 15). Leitfähigkeit bei der Verd. v = 500 und Zusatz von x Mol. $C_2H_5.S.C_3H_6.S.C_2H_5$ (μ_1), $C_2H_5.S.CH_2.S.C_2H_5$ (μ_2), $C_2H_5.S.(CH_2)_5.S.C_2H_5$ (μ_3) und $C_2H_5.S.S.C_2H_5$ (μ_4) nach TSCHUGAEFF u. KOBLJANSKI (*a. a. O.*, 20):

x	0.00	0.125	0.25	0.50	1.00	2.00
μ_1	2.00	16.7	28.1	45.5	67.9	80.2
μ_2	2.0	10.1	17.6	27.8	41.4	54.4
μ_3	2.0	19.0	33.0	50.2	66.1	72.7
μ_4	2.0	4.2	5.0	6.6	8.3	11.6

— Gef. nach (2) 46.81% Pt (ber. 46.86), TSCHUGAEFF u. KOBLJANSKI, nach (4) 46.51 u. 46.65% Pt (ber. 46.84). TSCHUGAEFF u. SUBBOTIN.

3. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2]$. — Aus $[PtS''_2]PtBr_4$ bei 100°. — Hellgelb. Schmp. 157°. Zwl. in h. W. und Chloroform. L. TSCHUGAEFF u. D. FRÄNKEL (*Compt. rend.* **154**, (1912) 34). [Analysen fehlen.]

4. *Nitroprussidato-Verbindung.* $[M(Fe(CN)_5NO)]$. — Man versetzt h. wss. $[MCl_2]$ mit Nitroprussidnatrium, filtriert, wäscht und trocknet über H_2SO_4. — Rosagelb. Unl. in den gebräuchlichen Mitteln. — Gef. 48.74% Pt + Fe_2O_3, 34.63 Pt, 9.88 Fe (ber. 48.96, 34.75, 9.95). L. TSCHUGAEFF u. W. CHLOPIN (*Z. anorg. Chem.* **86**, (1914) 250).

d[4]) *Di-x-dipropyldithioaethylenglykolaetherplatin.* $[Pt(C_3H_7.S.C_2H_4.S.C_3H_7)X_2]$. **$Pt(C_3H_7.S.C_2H_4.S.C_3H_7) = M$.** — *$S'' = C_3H_7.S.C_2H_4.S.C_3H_7$.* — 1. *Dinitrito-Verbindung.* $[M(NO_2)_2]$. — 1. Man läßt bei Siedehitze überschüssiges $NaNO_2$ auf $[MCl_2]$ wirken und krist. aus h., mit etwas $NaNO_2$ versetztem W. um. — 2. Neben der Ausgangs-Verb., wenn man $[PtS''_2]Pt(NO_2)_4$ mit überschüssigem Dithioaether erwärmt und eindampft. — Farblose feine Nädelchen. Schmp. 179° bis 179.5°. 100 g der methylalkoh. Lsg. enthalten bei 25° im Mittel 0.660 g. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ reagiert nicht. Schütteln mit überschüssigem Dithioaether und Behandeln der erhaltenen Lsg. mit $K_2Pt(NO_2)_4$ führt in das dimere $[PtS''_2]Pt(NO_2)_4$ über. — Gef. 41.70% Pt (ber. 41.93). L. TSCHUGAEFF u. W. CHLOPIN (*Z. anorg. Chem.* **82**, (1912) 411).

2. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. — Hier, wie bei der Aethyl-Verb., gibt es nur eine Verb., während die entsprechenden Prodd. mit z. B. Methylsulfin, $[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2]$, zwei Isomere bilden. Nach WERNER's Theorie ist das der Fall wegen des zyklischen Baus des Mol. [vgl. die entsprechende Verb. des Aethylendiamins], infolgedessen nur die cis-Konfiguration beständig ist, wie z. B. beim Maleinsäureanhydrid. TSCHUGAEFF u. SUBBOTIN (*a. a. O.*, 1204). — 1. Darst. ähnlich der Aethyl-Verb. TSCHUGAEFF u. SUBBOTIN. — 2. Man erwärmt das isomere $[PtS''_2]PtCl_4$ für sich oder kocht es kurz mit W. auf. — Gelb. Schmp. 255°. Die elektrische Leitfähigkeit der methylalkoh. Lsg. nimmt bei Zusatz von Dithioaether infolge der B. von $[PtS''_2]Cl_2$ zu. Sie (μ_1 unmittelbar nach der Herst. der Lsgg., μ_2 nach 48-stündigem Stehen bei 25°) beträgt für Lsgg. der Verd. v = 500 (1 auf 1 g Mol.) bei Zusatz von x Mol. Dithioaether auf 1 Mol. der gel. Verb.:

x	0.00	0.125	0.25	0.50	1.0	2.0
μ_1	1.6	19.3	37.4	66.8	108.8	118.5
μ_2	1.6	19.3	37.5	67.0	108.8	118.7

Wss. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ ändert beim Schütteln nicht. — Gef. 43.9% Pt (ber. 44.0). TSCHUGAEFF u. KOBLJANSKI (*a. a. O.*, 16).

d[5]) *Di-x-dibutyldithioaethylenglykolaetherplatin.* $[Pt(C_4H_9.S.C_2H_4.S.C_4H_9)X_2]$. **$Pt(C_4H_9.S.C_2H_4.S.C_4H_9) = M$.** — *$S'' = C_4H_9.S.C_2H_4.S.C_4H_9$.* — 1. *Dinitrito-Verbindung.* $[M(NO_2)_2]$. — Man behandelt $[MCl_2]$ wiederholt mit großem Ueberschuß an $NaNO_2$. — Farblos. Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol 172° bis 172.5°. L. in h. W.; verhältnismäßig ll. in Methylalkohol. — Gef. 39.52% Pt (ber. 39.56). TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (*a. a. O.*, 412).

2. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. — Heller als das isomere $[PtS''_2]PtCl_4$, aus dem es durch Erhitzen für sich oder mit W. ziemlich leicht erhalten werden kann. TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (*a. a. O.*, 411, Fußnote).

d[6]) *Di-x-diaethyldithiotrimethylenglykolaetherplatin.* $[Pt(C_2H_5.S.C_3H_6.S.C_2H_5)X_2]$. **$Pt(C_2H_5.S.C_3H_6.S.C_2H_5) = M$.** — *$S'' = C_2H_5.S.C_3H_6.S.C_2H_5$.* — 1. *Dinitrito-Verbindung.* $[M(NO_2)_2]$. — S. die Angaben bei dem isomeren $[PtS''_2]Pt(NO_2)_4$.

2. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. — Man erwärmt das isomere $[PtS''_2]PtCl_4$ und krist. aus h. W. um. — Ziemlich große bei 135° schm. Nadeln. Die elektrische Leitfähigkeit der methylalkoh. Lsg. nimmt bei Zusatz von Dithioaether infolge der B. von $[PtS''_2]Cl_2$ zu. Sie beträgt für Lsgg. der Verdd. v (1 auf 1 g-Mol.) bei Zusatz von x Mol. Dithioaether auf 1 Mol. der gelösten Verb. [μ_1 und μ_2 für v = 250, μ_3 für v = 500; μ_1 unmittelbar nach der Darst. der Lsg. gemessen, μ_2 nach 24 Stunden]:

x	0.00	0.125	0.25	0.50	1.00	2.00
μ_1	1.25	15.2	25.1	40.9	58.5	68.6
μ_2		15.3	25.4	41.0	58.9	68.7
μ_3	2.0	15.9	26.5	42.2	60.9	71.6

Verhältnismäßig beträchtlich l. in A. und organischen Lösungsmitteln. — Gef. 45.33 % Pt (ber. 45.31). TSCHUGAEFF u. KOBLJANSKI (*a. a. O.*, 17).

d[7]) *Dichloro-dipropyldithiotrimethylenglykolaetherplatin.* $[Pt(C_3H_7.S.C_3H_6.S.C_3H_7)Cl_2]$. — Darst. ähnlich der Aethyl-Verb. — Aus verd. A. undeutlich kristallinische M. vom Schmp. 133°. Die elektrische Leitfähigkeit der methylalkoh. Lsg. nimmt bei Zusatz des Dithioaethers infolge der B. von $[Pt(C_3H_7.S.C_3H_6.S.C_3H_7)_2]Cl_2$ zu. Sie beträgt für eine Lsg. der Verd. v = 500 (1 auf 1 g-Mol.) bei Zusatz von x Mol. Dithioaether auf 1 Mol. der gel. Verb.:

x	0.00	0.125	0.25	0.50	1.00	2.00
v	2.0	16.1	25.8	41.4	58.5	69.0

— Gef. 42.48 % Pt (ber. 42.55). TSCHUGAEFF u. KOBLJANSKI (*a. a. O.*, 18).

e) Andere Verbindungen mit Dithioglykolaethern. — S. a. unter d[1]) [S. 584]. — e[1]) *Di-x-diaethyldithiooxydiaethylglykolaetherplatin.* $[Pt(C_2H_5.S.CH_2.CH(OH).CH_2.S.C_2H_5)X_2]$. **$Pt(C_2H_5.S.CH_2.CH(OH).CH_2.S.C_2H_5) = M$.** $S'' = C_2H_5.S.CH_2.CH(OH).CH_2.S.C_2H_5$. — 1. *Dinitrito-Verbindung.* $[M(NO_2)_2]$. — S. die Angaben beim isomeren $[PtS''_2]Pt(NO_2)_4$.

2. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. — Darst. ähnlich der Trimethylen-Verb. bei etwa 98°. — Aus verd. A. deutliche bei 156° schm. Nadeln. Elektrische Leitfähigkeit der methylalkoh. Lsg. [Bezeichnung und Folgerung aus dem Ergebnis s. bei der Trimethylen-Verb.] für v = 500:

x	0.00	0.125	0.25	0.50	1.00	2.00
μ	1.89	15.5	23.8	38.3	55.2	66.6

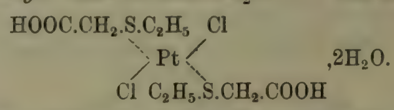
— Gef. 43.59 % Pt, 14.04 S (ber. 43.70, 14.38). TSCHUGAEFF u. KOBLJANSKI (*a. a. O.*, 19).

e[2]) *Weitere Verbindungen.* — Verbb. mit den Dithioaethern $C_2H_5.S.CH_2.S.C_2H_5$ (I), $C_2H_5.S.(CH_2)_5.S.C_2H_5$ (II) und $C_3H_7.S.(CH_2)_5.S.C_3H_7$ (III) konnten im analysenreinen Zustande nicht dargestellt werden. Zwar wurden mit den Dithioglykolaethern II und III in der üblichen Weise die schokoladenbraunen Verbb. des Typus $[PtS''_2]PtCl_4$ [wo S'' = Dithioglykolaether] erhalten und gingen beim Erwärmen in die isomeren Verbb. $[PtS''Cl_2]$ über, doch ergaben die Analysen der undeutlich krist. Präparate stets viel zu wenig Pt (z. B. für die dem Disulfid II entsprechende Verb. 38.1, 41.4 u. 40.3 % Pt, statt der ber. 42.55). Mit dem Dithioaether I wurde eine braune Verb. nicht erhalten, vielmehr bildete sich eine hellgelbe halbfeste im wesentlichen in Chloroform l. M., die beim allmählichen Verdunsten des Lösungsmittels als amorphes, 47.2 bis 47.4 % Pt enthaltendes Pulver hinterblieb und mit $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ nicht reagierte. TSCHUGAEFF u. KOBLJANSKI (*a. a. O.*, 19).

f) Thioglykolato-Verbindungen. f[1]) *Di-x-diaethylthioglykolatoplatosäure und Verbindungen.* $[Pt(RCO_2.CH_2.S.C_2H_5)_2X_2]$. — **$CH_2.S.C_2H_5.CO_2 = A$.** — f[1,a]) *Säure. Dichloroverbindung.* $[Pt(AH)_2Cl_2]$. *α) Allgemeines.* — Beide isomere Verbb. sind zweibasische Säuren. Die durch Esterifizierung mit schwefelsäurehaltigem Methylalkohol gewonnenen Methylester sind dieselben Verbb., die bei der Einw.

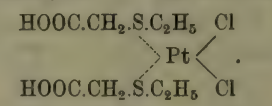
von Aethylthioglykolsäuremethylester auf K_2PtCl_4 entstehen. Da hiernach die Methylgruppen in den Estern an O gebunden sind, müssen auch in den freien Säuren die „beweglichen" H-Atome an den O der COO-Gruppen gebunden sein. Daß das Cl am Pt und nicht am S sitzt, folgt aus der Möglichkeit der Darst. einer ganzen Reihe ähnlicher Säuren bzw. Ester, in denen Cl durch andere Anionen ersetzt ist, und daraus, daß diese Verbb. um so größere Beständigkeit haben, je ausgesprochener die Fähigkeit ihrer Anionen zur B. von Komplexen mit dem Pt (z. B. der Formel PtX_4'') ist. Die Konfiguration der Verbb. als trans- und cis-Verbb. folgt aus der Rk. mit Silberoxalat: Dabei bildet nur der eine Dichloroester (und zwar derjenige, der zufolge seiner B. mit dem früher als ursprüngliche oder α-Form bezeichneten Isomeren des Platoaethylthioglykolats, $[PtA_2]$ [s. dieses bei den inneren Komplexsalzen], gleichartig konfiguriert sein muß) die Oxalato-Verb., während der andere, die β-Form, nur in die α-Form umgelagert wird. Nun muß aber (vgl. A. Werner (*Neuere Anschauungen auf d. Gebiete der anorgan. Chemie, 3. Aufl., Braunschweig* **1909**, 346)) der Oxalatoester als cis-Verb. konfiguriert sein, und daraus folgt diese Konfiguration auch für sämtliche ihm entsprechend zusammengesetzten, dagegen die trans-Konfiguration für die isomeren (β-, Photo-)Körper. Zur Bestätigung dieses Schlusses dient die Tatsache, daß die α-Dichloro-Verbb. mit $AgNO_3$ schneller reagieren als die β-Formen, ein Unterschied, der auf der festeren Bindung des Halogens in der trans- als in der cis-Stellung beruht, und daß sich ferner das α-Platoaethylthioglykolat, $[PtA_2]$, glatt aus verschiedenen Platiaken der cis-Reihe bildet. L. Ramberg (*Ber.* **46**, (1913) 3887).

β) *Trans-Verbindung. Mit 2 Mol. H_2O.* — Hat die Formel



[Näheres s. bei α.] — Man löst a g kristallwasserhaltiges cis-(α-)Platoaethylthioglykolat, $[PtA_2]$, in 10a ccm h. 4n. oder 5n. HCl, läßt erkalten, saugt nach mehrwöchigem Stehen bei 25° bis 30° (bei tieferer Temp. krist. bisweilen auch die cis-Verb.) ab, wäscht nicht und krist. aus h. Essigäther um. — Goldgelbe prismatische Kristalle mit einem Stich ins Orangefarbige. Schm. bei etwa 110°, bei langsamem Erhitzen unscharf bei 145° bis 146°, weil es sich schon unterhalb 110° in die cis-Verb. umwandelt. W., $AgNO_3$, Methylalkohol und H_2SO_4 wirken ebenso wie auf γ). Ramberg (*a. a. O.*, 3891). [Analyse auf S. 589.]

γ) *Cis-Verbindung. Wasserfrei.* — Hat die Formel



[Näheres s. oben.] — Man löst in 10a ccm 10n. bis 12n. HCl a g kristallwasserhaltiges cis-$[PtA_2]$, wobei man nur so hoch erwärmt wie zur B. einer klaren Lsg. nötig ist, läßt erkalten, läßt die grüngelbe Lsg. eine Woche bei 15° bis 18° stehen, zerdrückt den grüngelben Kristallkuchen, saugt auf einem gehärteten Filter ab und trocknet (ohne zu waschen) an der Luft. Ausbeute 92%. Die bisweilen beigemengten goldgelben Prismen der trans-Verb. lassen sich leicht mechanisch entfernen. — Aus der mit Bzl. versetzten Lsg. in Aceton grüngelbe Prismen. Schmp. bei schnellem Erhitzen 146° bis 148°. W. zers. in HCl und Monochlorodiaethylthioglykolatoplatosäure, $[Pt(AH)ACl]$ [s. diese bei den inneren Komplexsalzen]. Schütteln der fein gepulverten Verb. mit $AgNO_3$, Filtrieren und Neutralisieren mit Na_2CO_3-Kristallen liefert cis(-α)-Platoaethylthioglykolat, $[PtA_2]$ [s. dieses]. Zll. in k. Methylalkohol und Aceton. Methylalkohol und H_2SO_4 erzeugen den cis-Methylester [s. diesen]. Ramberg (*a. a. O.*, 3889).

β)	Berechnet	RAMBERG. Gefunden
Pt	35.99	35.97
S	11.83	11.82
Cl	13.08	13.14
H_2O	6.64	6.65

γ)	Berechnet	RAMBERG. Gefunden
Pt	38.55	38.58
S	12.67	12.73
Cl	14.00	14.03

f[1,b]) *Methylester.* 1. *Dichloro-Verbindung.* $[Pt(A.CH_3)_2Cl_2]$. α) *Trans-Verbindung.* — [Ueber die Konfiguration vgl. unter f[1,a]).] — Man läßt die Lsg. von 4 g trans-$[Pt(AH)_2Cl_2]$ in einem k. Gemisch von 20 ccm Methylalkohol und 1 g konz. H_2SO_4 bedeckt bei gewöhnlicher Temp. 10 Stunden stehen, saugt die Kristallmasse, ein Gemenge von orangegelben Prismen (die trans-Form) und sich etwas später beigesellenden grüngelben Tafeln (die cis-Form), ab und trennt beide Kristallarten durch sorgfältiges Auslesen. Ausbeute 3.10 g der trans-, 0.10 g der cis-Form. Aus der Mutterlauge erhält man bei freiwilligem Verdunsten noch 0.15 g der trans-, 0.40 g der cis-Form. Gesamtausbeute 3.75 g (95 % der Theorie). Kühlt man das Methylalkohol-H_2SO_4-Gemisch auf 0° ab und hält das System dauernd auf 0° bis +3°, so entsteht (unter Sinken der Gesamtausbeute auf 65 %) die cis-Form in geringer Menge. Zur Trennung beider Formen digeriert man ihr Gemisch mit wenig k. Chloroform, filtriert vom größtenteils ungel. gebliebenen cis-Prod. ab, versetzt die Lsg. mit dem zwei- bis dreifachen Vol. Methylalkohol, läßt in flacher Schale verdunsten und trennt beide Kristallarten durch Auslesen. — Orangegelbe Prismen; kleine goldgelb, größere deutlich orangegelb. Schm. bei schnellem Erhitzen bei 75° bis 76°; erstarrt zur grüngelben kristallinischen M. der cis-Form. Sll. in k. Chloroform und Aceton. L. in Methylalkohol, sehr viel leichter l. als die cis-Form in Eisessig: bei 15.4° 10.4 g auf 1 l (0.0195 Mol./l). Gefrierpunktserniedrigung der Lsg. von 0.3291, 0.5836, 0.7438 g in je 17.38 g Eisessig: 0.133°, 0.230°, 0.291°; daraus Mol.-Gew. 555, 569, 574; durch Extrapolation auf die Konz. null 537 (ber. 534.4). RAMBERG (*a. a. O.*, 3892).

β) *Cis-Verbindung.* — [Ueber die Konfiguration vgl. unter f[1,a]).] — 1. Man läßt die Lsg. von 2 g cis-$[Pt(AH)_2Cl_2]$ in einem k. Gemisch von 10 ccm Methylalkohol und 0.5 g konz. H_2SO_4 24 Stunden in anfangs bedeckter, später offener Schale stehen, saugt ab, wäscht mit Methylalkohol (Ausbeute 1.85 g = 88 %) und krist. zweimal durch Lösen in k. Chloroform und Verd. der Lsg. mit dem doppelten Vol. Methylalkohol. RAMBERG (*a. a. O.*, 3889). — 2. Bei der Darst. der trans-Form. [S. diese.] RAMBERG (*a. a. O.*, 3892). — 3. Aus der Oxalato-Verb. durch etwas mehr als die ber. Menge konz. HCl. RAMBERG (*a. a. O.*, 3894). — Grüngelbe Tafeln mit rhombischem Umriß. Schmp. 131° bis 132°. Swl. in Methylalkohol: bei 15.4° 1.12 g auf 1 l (= 0.00210 Mol./l). Mäßig l. in Chloroform, zumal bei Siedehitze. Das Mol.-Gew. in Eisessig steigt etwas mit der Konz.: 0.223, 0.349, 0.508 g in 10.87, 11.62, 10.72 g Eisessig geben die Gefrierpunkts-Erniedrigungen 0.145°, 0.21°, 0.32°; daraus Mol.-Gew. 552, 558, 578; durch Extrapolation der ersten beiden Werte auf die Konz. null 539 (ber. 534.4). $AgNO_3$ liefert mit der methylalkoh. Lsg. fast farblose Kristalle von cis-(α-)Diaethylthioglykolatoplatin, $[PtA_2]$ [s. dieses bei den inneren Komplexsalzen des Typus $[PtA_2X_2]$]. RAMBERG (*a. a. O.*, 3889).

α)	Berechnet	RAMBERG. Gefunden	
Pt	36.53	36.62	
S	12.00		11.98
Cl	13.27		13.29

β)	Berechnet	RAMBERG. Gefunden nach (1)		(2)	(3)
Pt	36.53	36.56		36.57	36.36
S	12.00		12.08	12.01	
Cl	13.27		13.28	13.35	13.34

2. *Oxalato-Verbindung.* $[Pt(A.CH_3)_2(C_2O_4)]$. *Cis-Verbindung.* — [Konfiguration s. unter f[1, a]).] — Man schüttelt 2.67 g (1/200 Mol.) der fein gepulverten cis-Dichloro-Verb. mit 150 ccm Aceton und 1.67 g (1·1/200 Mol.) Silberoxalat bei gewöhnlicher Temp., bis eine abfiltrierte Probe beim Kochen mit W., HNO_3 und $AgNO_3$ klar bleibt (3 bis 4 Tage), filtriert, läßt freiwillig zur Trockne verdunsten, nimmt mit k. Chloroform auf, versetzt das Filtrat mit dem doppelten Vol. Methylalkohol und läßt kristallisieren. — Farblose glänzende Kristalle. Schmp. 156°. Beträchtlich l. in h. W. Zll. in k. Chloroform; wl. in Methylalkohol bei gewöhnlicher Temp., bedeutend löslicher beim Kochen. Krist. aus h. wss. Lsg. bei schnellem Abkühlen unverändert aus, wird bei längerem Erwärmen zers. Konz. HCl in etwas mehr als der ber. Menge gibt mit der methylalkoh. Lsg. den cis-Dichloroester [s. diesen]. Von der trans-Verb. wird dabei keine Spur gebildet. RAMBERG (*a. a. O.*, 3893).

	Berechnet		RAMBERG. Gefunden	
Pt	35.39			35.39
S	11.63		11.64	
C	26.11	26.21		
H	3.66	3.75		

f[2]) *Di-x-dithiodiglykolatoplatosäure und Verbb.* $[Pt(S(CH_2.COOR)_2)_2X_2]$. — $S(CH_2.COO)_2$ = A. — 1. *Allgemeines.* — Haben die Formel:

$$\text{I.}\ \begin{matrix}(HOCO.CH_2)_2S \\ (HOCO.CH_2)_2S\end{matrix} > Pt < \begin{matrix}X \\ X\end{matrix} \quad \text{oder II.}\ \begin{matrix}HX \\ HX\end{matrix} > Pt < \begin{matrix}OCO.CH_2.S.CH_2.COOH \\ OCO.CH_2.S.CH_2.COOH\end{matrix}.$$

Hier eingeordnet auf Grund der Annahme von Formel I. ST. TYDÉN (*Di-Tiodiglykolatoplatosyra, Dissert., Lund* **1911**, 5) gibt die Formel II als einzige für die Verbb. mit H, als wahrscheinlichere für die Verbb. mit Alkyl oder Metall an.

2. *Dinitrito-Verbindungen.* α) *Säure.* $[Pt(AH_2)_2(NO_2)_2]$.(?) — Konnte nicht erhalten werden. — Versetzt man 1 g Dithiodiglykolatoplatosäure, $[Pt(A_2H_2)]$, mit der Lsg. der aeq. Menge Na_2CO_3 in 10 ccm W., gibt die ber. Menge $NaNO_2$ zu und säuert nach einigen Tagen mit 0.1 n.H_2SO_4 an, so entwickeln sich nitrose Gase, und es scheidet sich nach einigen Tagen wieder die ursprüngliche Säure $[Pt(A_2H_2)]$ ab. Auch beim tropfenweisen Versetzen der konz. Lsg. des Na-Salzes der gesuchten Säure in einem Kältegemisch mit etwas überschüssiger 0.1 n.H_2SO_4 wird NO_2 abgespalten und $[Pt(A_2H_2)]$ erhalten. TYDÉN (*Dissert.*, 51).

β) *Natriumsalz.* $[Pt(ANa_2)_2(NO_2)_2],6H_2O$. — 1. Man gibt zu konz. Lsg. von $[Pt(A_2Na_2)],5H_2O$ (1 Mol.) unter Umrühren in kleinen Anteilen festes $NaNO_2$ (1 Mol.), filtriert, reibt mit einem Glasstabe bis zur beginnenden Kristallisation, saugt ab, krist. um, wäscht etwas mit W. und preßt scharf zwischen Papier ab. — 2. Am reinsten und fast quantitativ, wenn man die ber. Mengen von umkrist. $[Pt(A_2Na_2)],5H_2O$ und $NaNO_2$ in fester Form mit 1 bis 2 ccm W. anfeuchtet und eine Stunde reibt. — Nach (1) fast farblose schiefwinklige Tafeln. Wird selbst bei längerem Aufbewahren nicht gelb. Sll. in W.; unl. in den gewöhnlichen organischen Mitteln. Aequivalentleitfähigkeit bei 25° für die Verdd. v (1 auf 1 g-Mol.):

v	32	64	128	256	512	1024
Λ	89.5	94.5	98.2	101.0	103.1	104.5

— Gef. 25.08% Pt, 11.62 Na, 3.65 N (ber. 24.91, 11.74, 3.58). TYDÉN (*Dissert.*, 53).

3. *Dichloro-Verbindungen.* α) *Säure.* $[Pt(AH_2)_2Cl_2]$. — 1. Man löst 1 g $[Pt(A_2H_2)]$ unter Schütteln in 7 ccm 20%ig. HCl, läßt verdunsten und trocknet an der Luft. — 2. Durch Schütteln von 1 g $[Pt(A_2H_2)]$ mit A. und 15 ccm konz. HCl erhält man unter Erwärmung eine gelbe Lsg., aus der erst nach einer Woche nach dem Verdunsten des Ueberschusses

an HCl und A. die Verb. krist. — Gelbe rosettenförmig gruppierte Nadeln. Schm. unter Zers. zwischen 219° und 221°. Zll. in salzsaurem W. Sd. W. zers. in $[Pt(A_2H_2)]$ und HCl. Fast unl. in k. Eisessig; sd. zers. in HCl und $[Pt(AH_2)(AH)Cl]$. Tydén (*Dissert.*, 32, 35).

	Berechnet	Tydén. Gefunden nach (1)			(2)
Pt	34.47		34.18	34.12	
S	11.33		11.34	11.67	
C	16.95				16.73
H	2.14				2.52
Cl	12.52	12.51		12.04	

β) *Methylester.* $[Pt(A(CH_3)_2)_2Cl_2]$. — Man schüttelt 2 g $[Pt(A_2H_2)]$ mit 25 ccm abs. Methylalkohol und 1 bis 2 ccm 37 %ig. HCl, wobei man in wenigen Minuten unter Erwärmung eine klare brandgelbe Lsg. erhält, läßt in einer Schale kristallisieren und trocknet an der Luft. Ausbeute fast quantitativ. — Schwefelgelbe, meist strahlenförmig gruppierte cm-lange etwas abgeplattete und schief abgeschnittene Nadeln. Schm. bei 103° unter Zers. Zwl. in k., ll. in w. Methylalkohol. Tydén (*Dissert.*, 35, 14).

	Berechnet	Tydén. Gefunden		
Pt	31.36	31.29		
S	10.30	10.42		
C	23.14		23.01	
H	3.24		3.47	
Cl	11.39	11.41		11.56

γ) *Aethylester.* $[Pt(A(C_2H_5)_2)_2Cl_2]$.(?) — Konnte nicht erhalten werden. — Verfährt man ähnlich wie bei β), so entsteht $[Pt(AH_2)_2Cl_2]$ [s. dieses]. Tydén (*Dissert.*, 35).

δ) *Kaliumsalz.* $[Pt(AK_2)_2Cl_2]$.(?) — Kann aus wss. Lsg. nicht erhalten werden. Tydén (*Dissert.*, 33).

ε) *Baryumsalz.* $[Pt(ABa)_2Cl_2]$.(?) — Konnte nicht erhalten werden. — Beim Versetzen von $[Pt(A_2Ba)]$ mit der ber. Menge $BaCl_2$ (je 1 Mol.), Lösen in möglichst wenig W. und Abdunstenlassen bildet sich nur $[Pt(A_2Ba)]$ (gef. 21.4 % Ba, ber. 21.85) zurück. Tydén (*Dissert.*, 33).

4. *Dibromo-Verbindungen.* α) *Säure.* $[Pt(AH_2)_2Br_2]$. — Man schüttelt 1 g $[Pt(A_2H_2)]$ mit 6 bis 7 g 6 n. HBr, läßt die Lsg. eine Stunde stehen, saugt ab, wäscht mit 2 n. HBr und trocknet. — Lachsfarbige tafelförmige Kristalle, die aber noch Mutterlauge enthalten und deshalb zur Analyse aus 2 n. HBr umkrist., mehrfach zwischen Papier abgepreßt, gepulvert und wieder abgepreßt werden müssen. Schm. beim Erhitzen nicht. Fast unl. in k., zll. in h. W. Beim längeren Kochen l. in Essigsäure (0.5 g in 25 ccm 98 %ig. Eisessig). Aus der Lsg. krist. $[Pt(AH_2)(AH)Br],H_2O$ [s. dieses bei den inneren Komplexsalzen] aus. Tydén (*Dissert.*, 39).

	Berechnet	Tydén. Gefunden	
Pt	29.79	29.72	
S	9.79	9.62	
Br	24.39	24.51	24.69

β) *Kaliumsalz.* $[Pt(AK_2)_2Br_2]$.(?) — Konnte nicht erhalten werden. — Aus 1 Mol. $[Pt(A_2H_2)]$ und 2 bis selbst 14 Mol. KBr wird stets $[Pt(AH_2)(AK)Br]$ [s. dieses] gebildet. Tydén (*Dissert.*, 41).

5. *Dijodo-Verbindungen.* α) *Säure.* $[Pt(AH_2)_2J_2]$. — 1. Man löst das K-Salz in wenig W., tropft unter Umrühren etwas mehr als die ber. Menge 0.1 n. H_2SO_4 hinzu, läßt kristallisieren und trocknet an der Luft. —

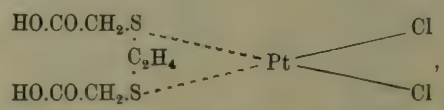
2. Man gibt PtJ_2 zu konz. wss. Thiodiglykolsäure, schüttelt unter gelindem Erhitzen und läßt auskristallisieren. — Gelbbraune zu Büscheln vereinigte Nadeln. W. und auch Essigsäure lassen braunviolettes PtJ_2 (gef. 43.23% Pt, 56.46 J; ber. 43.47, 56.53) ungel. zurück, während aus der dunkelgelben Lsg. wieder die Verb. (gef. 25.77% Pt, 33.59 J) zurückgebildet wird. — Gef. 26.01% Pt, 8.47 S, 33.63 J (ber. 26.05, 8.55, 33.88). TYDÉN (*Dissert.*, 44).

β) Kaliumsalz. Sauer. $[Pt(AH_2)(AK_2)J_2]$. — Man tropft konz. wss. KJ zu festem $[Pt(A_2H_2)]$ unter Umrühren, erwärmt auf dem Wasserbad auf 60°, läßt einige Tage stehen und trocknet an der Luft. — Rubinfarbige Kristalle mit rhombischen Flächen. Zwl. in k., leichter l. in h. Wasser. TYDÉN (*Dissert.*, 46).

6. *Dicyano-Verbindungen* (?). — Weder die Säure noch ihr K-Salz konnten rein in ähnlicher Weise wie bei den obigen Verbb. erhalten werden. TYDÉN (*Dissert.*, 47, 48).

7. *Dirhodano-Verbindungen* (?). — Konnten rein in ähnlicher Weise wie die obigen Verbb. nicht erhalten werden. TYDÉN (*Dissert.*, 49).

f³) *Dichloroaethylenthioglykolatoplatosäure und ihr Kaliumsalz.* $[Pt(C_2H_4(S.CH_2.COOR)_2)Cl_2]$. — $C_2H_4(S.CH_2.COO)_2 = A$. — 1. *Allgemeines.* — Die Säure hat die Formel



also die einer cis-Verb. Eine isomere Form ist nicht zu erwarten. L. RAMBERG u. Å. TIBERG (*Ber.* 47, (1914) 731).

2. *Säure.* $[Pt(AH_2)Cl_2]$. — Man mischt eine k. Lsg. von 4.15 g (0.01 Mol.) K_2PtCl_4 in 25 ccm W. mit einer Lsg. von 2.10 g (0.01 Mol.) Aethylenthioglykolsäure [Darst. im Original] in 25 ccm W., erhitzt auf dem sd. Wasserbade unter Rühren, wobei der zuerst ausgefallene Nd. von Diaethylenthioglykolatoplatosäure, $[Pt(AH_2)]$ [s. bei den inneren Komplexsalzen des Typus $[PtA_2X_2]$], sich bald wieder löst und die rote Fl. grüngelb wird, läßt erkalten, wodurch sich ein gelbes, nach einigen Stunden kristallinisch erstarrendes Oel abscheidet (Ausbeute 3.90 g, aus der Mutterlauge beim Eindampfen noch weitere 0.72 g, Gesamtausbeute somit 97%), und krist. aus einem sd., mit 5 Tropfen konz. HCl versetzten Gemisch von 8 ccm Eisessig und 2 ccm W. um. — Gelbe kleine warzenförmig gruppierte Kristalle. Schmp. beim schnellen Erhitzen 242°. Wl. in k. W. und Eisessig. RAMBERG u. TIBERG (*a. a. O.*, 735).

3. *Kaliumsalz.* $[Pt(AK_2)Cl_2],H_2O$. — 1. Man versetzt eine Lsg. von 8.30 g (0.02 Mol.) K_2PtCl_4 in 50 ccm W. mit einer durch K_2CO_3 genau neutralisierten Lsg. von 4.20 g (0.02 Mol.) Aethylenthioglykolsäure in 15 ccm W., läßt freiwillig verdunsten, saugt, wenn die Hauptmenge des W. verdampft ist und sich eine gelbe undeutlich kristallinische M. abgeschieden hat, scharf ab und krist. mehrmals aus W. um. So nur schwierig rein und in guter Ausbeute zu erhalten. — 2. Besser als nach (1) durch Neutralisieren der Säure 2. mit K_2CO_3. — Nach (1) gelbe mkr. Prismen oder Nadeln. Sll. in k. Wasser. RAMBERG u. TIBERG.

2.	Berechnet	RAMBERG u. TIBERG. Gefunden	
Pt	40.98	40.95	40.91
S	13.47		13.43
Cl	14.89		14.93

3.	Berechnet	RAMBERG u. TIBERG. Gefunden nach (1)
Pt	34.21	34.77
K	13.71	13.64

A[5]. *Selenverbindungen.*

Di-x-diaethylseleninplatin. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2X_2] = [MX_2]$.
1. *Dinitrito-Verbindung.* $[M(NO_2)_2]$. *Trans-* (*bzw. β-*) *Verbindung.* — *Bzw. Platoaethylselenidnitrit.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2(NO_2)_2$. — Man gibt KNO_2 zu wss. $[M(NO_3)_2]$ oder $[M(SO_4)]$, oder besser die ber. Menge $(C_2H_5)_2Se$ zu wss. $K_2Pt(NO_2)_4$. — Weißer voluminöser Nd.; aus Chloroform wasserklare große, dem $[Pt((C_2H_5)_2S)_2(NO_2)_2]$ sehr ähnliche Kristalle. Schmp. 145°. Fast unl. in Ae.; wl. in A.; ll. in Chloroform; etwas l. in sd. Wasser. J. Petrén (*Om Platinaethylseleninföreningar, Dissert., Lund* 1898, 36).

2. *Dinitrato-Verbindung.* $[M(NO_3)_2]$. *Trans-* (*bzw. β-*) *Verbindung.* — *Bzw. Platoaethylselenidnitrat.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2(NO_3)_2$. — Man behandelt trans-$[MCl_2]$ mit 2 Mol. $AgNO_3$ in alkoh. Lsg. Aehnlich auch aus cis-$[MCl_2]$, doch schwieriger. — Aus wasserhaltiger alkoh. Lsg. beim freiwilligen Eindunsten hellgelbe unregelmäßige Kristalle. Schmp. 54°. Sehr zerfließlich. Viel schwerer l. in W. als $[M(SO_4)]$. Ll. in Chloroform; aus dieser Lsg. nicht kristallisierbar. Erhitzen auf dem Wasserbad in wss. oder alkoh. Lsg. zers. KCl gibt trans-$[MCl_2]$. Petrén (*Dissert.*, 35).

1.	Berechnet	Petrén. Gefunden	
Pt	34.76	34.63	
Se	28.16	26.98	
N	4.99		5.15

2.	Berechnet	Petrén. Gefunden	
Pt	32.88	32.66	
Se	26.64	26.01	
N	4.72		4.85

3. *Sulfato-Verbindung.* $[M(SO_4)]$. *Trans-* (*bzw. β-*) *Verbindung.* — *Bzw. Platoaethylselenidsulfat.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2SO_4$. — Man erhitzt trans-$[MCl_2]$ mit der ber. Menge von in W. gel. Ag_2SO_4 auf 50° bis 60°. Ebenso aus cis-$[MCl_2]$, -$[MBr_2]$ und -$[MJ_2]$, doch viel langsamer. Man läßt bei gewöhnlicher Temp. verdunsten oder erwärmt auf dem Wasserbad auf 60° bis 70°. — Gelbbraune klebrige M., die nach längerem Aufbewahren im Exsikkator kristallinisch wird. Unl. in Ae.; zwl. in Chloroform; ll. in W. und A. Wird frei von beigemengtem Ag-Salz durch Umkristallisieren aus Chloroform erhalten. Petrén (*Dissert.*, 34).

	Berechnet		Petrén. Gefunden	
Pt	34.51	34.57	34.01	33.78
S	5.68			5.64

4. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. *α*) *Allein.* *α*[1]) *Trans-* (*bzw. β-*) *Verbindung.* — *Bzw. Platoaethylselenidchlorid.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_2$. — Man schüttelt cis-$[MCl_2]$ mit W. und 2 Mol. $(C_2H_5)_2Se$ einige Minuten, wobei eine geringe Menge eines roten Oels (vielleicht $PtCl_2$,$[MCl_2]$), ungel. bleibt, und läßt stehen, wobei sich etwas $(C_2H_5)_2Se$ und die Verb. (mit einem Gehalt von 25 bis 30% cis-$[MCl_2]$) abscheidet. Reiner, aber auch mit cis-$[MCl_2]$ verunreinigt, durch Zusatz von KCl zu $[M(NO_3)_2]$ oder $[M(SO_4)]$. Auch bei der Darst. von cis-$[MCl_2]$ [s. dieses] wird die Verb. in geringer Menge gebildet. — Hellgelber Nd. von feinen Nadeln. Aus der Lsg. in A.-Chloroform-Gemisch schwefelgelbe Prismen. Monoklin. a : b : c = 1.32142 : 1 : 0.63340. β = 89° 46′. Beobachtete Formen a{100}, r{101}, ρ{$\bar{1}$01}, b{010}, p{110}. Gewöhnlich prismatisch nach der b-Achse, bisweilen dicke Tafeln nach b{010}. (101):(100) = 64° 13′, ($\bar{1}$01):(101) = 51° 24′, ($\bar{1}$01):(100) = 64° 23′, (101):(110) = *74° 47′, (10$\bar{1}$):(110) = *74° 59′, (100):(110) = *52° 53′. Schmp. 73°. Viel unbeständiger als cis-$[MCl_2]$. Geht in dieses beim Schm. und von selbst auch

in der Lsg. in A. oder in Chloroform über. Ll. in Chloroform und in w. A.; zwl. in k. A.; fast unl. in Ae. (1 T. in 460 T. bei gewöhnlicher Temp.). $AgNO_3$ oder Ag_2SO_4 bildet [$M(NO_3)_2$] oder [$M(SO_4)$], 1 Mol. $AgNO_3$, KBr oder KJ die Verbb. [$M(NO_3)Cl$], [MClBr] oder [MClJ]. 2 Mol. $(C_2H_5)_2Se$ werden leicht unter B. des wie bei cis-[MCl_2] zers. [$Pt((C_2H_5)_2Se)_4$]Cl_2 aufgenommen. Petrén (*Dissert.*, 32).

	Berechnet	Petrén. Gefunden	
Pt	36.11	35.78	36.22
Se	29.26		28.82
Cl	13.15		12.53

α^2) *Cis-* (*bzw. α-*) *Verbindung.* — *Bzw. Platosemidiaethylselenidchlorid.* $Cl.Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl$. — Man schüttelt wss. K_2PtCl_4 mit der äq. Menge $(C_2H_5)_2Se$ einige Minuten heftig, wodurch das sofort abgeschiedene gelbrote Oel unter fast völliger Entfärbung der Fl. zu einer gelben M. gesteht, und trennt von beigemengtem trans-[MCl_2] (5 bis 10%, bei Anwendung einer alkoh. Lsg. des Selenins oder bei 60° bis 70° weniger), indem man mit Ae. behandelt, in dem sich nur die α-Verb. löst, filtriert und krist. — Aus Ae., A., Chloroform, Bzl., Eisessig (in denen es ll. ist) gelbe bis gelbrote lange prismatische Kristalle, deren vier Prismenzonen rechte Winkel miteinander bilden. Monoklin. Schmp. 55°. 1 T. löst sich in 1.44 T. Ae. von gewöhnlicher Temp. Aus Gefrierpunktserniedrigungen in Eisessig gef. als Mol.-Gew. 596, 598, 600, 580 (ber. 540). Das zu hohe Mol.-Gew. beruht vielleicht auf der Ggw. von geringen Mengen einer polymeren Form, vielleicht [$Pt((C_2H_5)_2Se)_4$]$PtCl_4$. Alkoh. KOH reagiert nicht. $AgNO_3$ wirkt langsam ein unter B. von [$M(NO_3)_2$], Ag_2SO_4 noch langsamer unter B. von [$M(SO_4)$]. Je 1 Mol. $AgNO_3$, KBr oder KJ bilden die Verbb. [$M(NO_3)Cl$], [MClBr] oder [MClJ]. [MClBr] entsteht auch bei überschüssigem KBr. Nimmt begehrlich 2 weitere Mol. $(C_2H_5)_2Se$ auf. Die dabei gebildete Verb. erhält man in Lsg. mit Leichtigkeit bei einige Minuten langem Schütteln. Aber beim freiwilligen Verdunsten der Lsg. krist. trans-[MCl_2], dem sich jedoch stets etwas cis-[MCl_2] beimengt. Petrén (*Dissert.*, 21).

			Petrén.		
Pt	195	36.11	36.05	36.07	36.48
8C	96	17.78			
20H	20	3.70			
2Se	158	29.26		28.23	
2Cl	71	13.15		12.98	13.04
[$Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_2$]	540	100.00			

β) *Mit Mercurichlorid.* $HgCl_2$,[MCl_2]. — *Bzw. Platoaethylselenidchloromercurat.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_2.HgCl_2$. — Aus der Lsg. äq. Mengen trans- oder cis-[MCl_2] und $HgCl_2$ in Ae. — Hellgelbe Blätter, aus Chloroform hellgelbe rhombische Tafeln. Triklin. $\alpha = 90°8'$, $\beta = 69°59'$, $\gamma = 93°19'$. A = 90°50½', B = 69°56', C = 93°4½'. a{100}, c{001}, ϱ{$\bar{1}$01}, m {$\bar{1}$10}, p{110}; ϱ{$\bar{1}$01} nur an einigen wenigen Kristallen. Kurze Prismen nach m:p, oder sechsseitige Tafeln nach c{001}. (100):(110) = *69°0', (100):($\bar{1}$10) = *76°4', ($\bar{1}$10):(110) = *34°56', (100):(001) = *69°56', (100):($\bar{1}$01) = 39°51', (001):(110) = 97°12', (001):($\bar{1}$10) = *85°23'. Sehr unbeständig, zerfällt schnell in $HgCl_2$ und [MCl_2]. Schmp. 84°. — Gef. 23.80% Pt (ber. 24.04). Petrén (*Dissert.*, 42).

γ) *Mit Platochlorid.* $PtCl_2$,[MCl_2]. — *Bzw. Platoaethylselenidchloroplatinit.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_2.PtCl_2$. — Man gibt zu wss. [$M(NO_3)_2$] die ber. Menge K_2PtCl_4 und behandelt den gelbroten voluminösen Nd., der sich bald in eine dunkelrote halbfeste klebrige M. verwandelt, mit Chloroform. Dabei löst sich ein Teil leicht und krist. nach dem Verdunsten als butterartige M. (wahrscheinlich Zers.-Prodd.), während die Hauptmenge [die Verb.] viel schwerer l. in Chloroform ist

und daraus krist. — Rote fast quadratische Tafeln. Zers. sich bei etwa 145° ohne zu schm. Unl. in den gebräuchlichen Mitteln, außer Chloroform. Etwas l. in sd. A. Sehr beständig gegen $AgNO_3$. Auch Ag_2SO_4 zers. selbst bei 10- bis 12-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad nur teilweise zu $[M(SO_4)]$ (nicht zu $[Pt((C_2H_5)_2Se)(SO_4)]$) unter Abscheidung von AgCl und $PtCl_2$. Von $(C_2H_5)_2Se$ werden unter A. leicht 2 Mol. unter B. einer klaren Lsg. aufgenommen. Die Lsg. gibt bei freiwilligem Verdunsten des A. ein Gemenge von trans- und cis-$[MCl_2]$. Pyridin bildet ein Gemenge von $[MCl_2]$ und $[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$; neben sehr wenig $[Pt(C_5H_5N)((C_2H_5)_2Se)Cl_2]$. Aus diesem Verhalten geht hervor, daß ein Doppelsalz vorliegt, und nicht die Monammin-Verb. $[Pt((C_2H_5)_2Se)Cl_2]$. PETRÉN (*Dissert.*, 39).

5. *Nitratochloro-Verbindung.* $[M(NO_3)Cl]$. *Cis-* (*bzw. α-*) *Verbindung.* — *Bzw. Platosemidiaethylselenidchloronitrat.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2ClNO_3$. — Man gibt in alkoh. Lsgg. 1 Mol. $AgNO_3$ zu trans- oder cis-$[MCl_2]$, läßt 24 Stunden stehen, filtriert vom AgCl ab, läßt freiwillig verdunsten, löst den schwarzen butterartigen Rückstand größtenteils in W. von 50° bis 60°, filtriert und läßt bei 50° bis 60° verdunsten. — Gelbbraune halbfeste M., die schnell durch Zers. dunkler wird. Ll. in A. und Chloroform; zwl. in W.; unl. in Ae. Zers. sich leicht in alkoh. Lsg., langsam in wss. beim Erhitzen auf dem Wasserbade. PETRÉN (*Dissert.*, 26).

4, γ)	Berechnet	PETRÉN. Gefunden
Pt	48.39	47.98
Se	19.60	19.18
Cl	17.62	17.30

5.	Berechnet	PETRÉN. Gefunden	
Pt	34.42	36.08	34.20
Se	27.90	26.89	
Cl	6.26	6.96	6.82

6. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2]$. α) *Allein. Cis-* (*bzw. α-*) *Verbindung.* — *Bzw. Platosemidiaethylselenidbromid.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2Br_2$. — Man gibt zu $[M(NO_3)_2]$ oder $[M(SO_4)_2]$ (erhalten aus $[MCl_2]$ durch $AgNO_3$ oder Ag_2SO_4) KBr. Oder (viel besser) man schüttelt die ber. Menge $(C_2H_5)_2Se$ mit K_2PtBr_4-Lsg. Auch durch Behandeln von cis-$[MCl_2]$ mit überschüssigem KBr. — Aus Ae. oder A. und Chloroform gelbrote lange Prismen oder rote dicke Tafeln. Monoklin. a : b : c = 1.30558 : 1 : 0.92008. β = 80° 13′. a {100}, b {010}, r {101}, ϱ {$\bar{1}$01}, p {110}, q {011}, o {$\bar{1}$21}. Von sehr wechselndem Aeußeren, doch meist dicke Tafeln nach ϱ ($\bar{1}$01) oder weniger oft nach r (101). (100) : (101) = 48° 20′, (101) : ($\bar{1}$01) = *70° 14′, ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01) = 61° 26′, (101) : (011) = *51° 28′, (011) : ($\bar{1}$21) = 28° 27′, ($\bar{1}$21) : ($\bar{1}$10) = 33° 53′, ($\bar{1}$0$\bar{1}$) : ($\bar{1}$10) = 66° 12′, ($\bar{1}$01) : (011) = *54° 54′, (011) : (110) = 51° 59′, (10$\bar{1}$) : (110) = 73° 7′, ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$21) = 58° 50′, ($\bar{1}$21) : (12$\bar{1}$) = 62° 20′. Schmp. 75°. Ll. in Ae. und Chloroform; zwl. in A. (viel schwerer als cis-$[MCl_2]$) Die Lsg. von 0.3175 g in 6.989 g Eisessig zeigt eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.276°, woraus sich das Mol.-Gew. zu 638 (ber. 629) ergibt. 1 Mol. KJ bildet [MBrJ], überschüssiges KJ $[MJ_2]$. $AgNO_3$ und Ag_2SO_4 reagieren viel leichter als mit cis-$[MCl_2]$. Nimmt leicht 2 weitere Mol. $(C_2H_5)_2Se$ auf. Die dabei gebildete Verb. kann durch Schütteln leicht in wss. Lsg. erhalten werden, zers. sich aber schnell in $(C_2H_5)_2Se$ und unverändertes $[MBr_2]$. PETRÉN (*Dissert.*, 27).

					PETRÉN.		
Pt	195	31.00	31.26	30.46	30.94	31.09	31.1
8C	96	15.26					
20H	20	3.19					
2Se	158	25.12			24.00		
2Br	160	25.43			25.30	25.23	25.51
$[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Br_2]$	629	100.00					

β) *Mit Platobromid.* $PtBr_2,[MBr_2]$. — *Bzw. Platoaethylselenidbromoplatinit.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2Br_2.PtBr_2$. — Aus K_2PtBr_4 und $[M(NO_3)_2]$. — Aus Chloroform Kristalle, die etwas dunkler rot und größer als die von 4, γ) sind. Zers.

sich bei ungefähr 130° ohne zu schm. Das Mol.-Gew. ergibt sich aus der Gefrierpunktserniedrigung 0.33° einer Lsg. von 0.344 g in 16.788 g Bromoform zu 1069 (ber. 984). Von gleichen Löslichkeitsverhältnissen und Eigenschaften wie 4, γ). PETRÉN (*Dissert.*, 40).

			PETRÉN.	
2Pt	390	39.63	40.34	39.31
8C	96	9.76		
20H	20	2.03		
2Se	158	16.06		15.87
4Br	320	32.52	32.42	32.36
$PtBr_2,[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Br_2]$	984	100.00		

7. *Chlorobromo-Verbindung.* [MClBr]. — *Cis-* (*bzw. α-*) *Verbindung.* — *Bzw. Platosemidiaethylselenidchlorobromid.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2ClBr$. — Aus alkoh. Lsg. von trans- oder cis-$[MCl_2]$ durch wss. KBr. — Gelbroter kristallinischer Nd., aus Ae. oder einem Gemisch von A. und Chloroform rote Tafeln oder lange Prismen. Monoklin. a : b : c = 1.31985 : 1 : 0.92927. β = 80° 22′. r{101}, ϱ{$\bar{1}$01}, p{110}, o{$\bar{1}$21}. Entweder dicke Tafeln nach ϱ($\bar{1}$01) oder prismatisch nach der b-Achse (Epidothabitus). (101) : ($\bar{1}$01) = 70° 1′, ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10) = 106° 52′, (101) : (110) = *66° 26′, (110) : (1$\bar{1}$0) = 105° 42′ (ber.), ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$21) = 58° 51′, ($\bar{1}$21) : (12$\bar{1}$) = 68° 18′, (12$\bar{1}$) : (110) = *33° 46′. Schmp. 65°. Ll. in Chloroform und Ae., etwas schwerer l. in Alkohol. PETRÉN (*Dissert.*, 24).

				PETRÉN.	
Pt	195	33.36	33.02	32.79	33.47
8C	96	16.42			
20H	20	3.42			
2Se	158	27.04	25.80		
Cl	35.5	6.08	5.83	5.52	5.57
Br	80	13.68	14.07	14.33	13.90
$[Pt((C_2H_5)_2Se)_2ClBr]$	584.5	100.00			

8. *Dijodo-Verbindung.* $[MJ_2]$. *Cis-* (*bzw. α-*) *Verbindung.* — *Bzw. Platosemidiaethylselenidjodid.* $J.Pt((C_2H_5)_2Se)_2J$. — Man gibt KJ zur Lsg. von $[M(NO_3)_2]$ oder $[M(SO_4)]$ (erhalten aus $[MCl_2]$ durch $AgNO_3$ oder Ag_2SO_4). Oder (besser) man behandelt $[MBr_2]$ oder $[MCl_2]$ mit KJ. — Aus alkoh. Lsg. hellroter Nd., aus A.-Chloroform-Lsg. dunkelrote Tafeln. Monoklin. a : b : c = 1.47978 : 1 : 0.99535. β = 89° 59′. a{100}, p{110}, r{101}, ϱ{$\bar{1}$01}. Tafelförmig nach ϱ{$\bar{1}$01}. (100) : (101) = 55° 56′, (101) : ($\bar{1}$01) = *67° 7′, ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01) = 56° 57′, (100) : (110) = *55° 57′, (001) : ($\bar{1}$10) = *71° 47′, ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10) = 72° 6′. Ll. in Chloroform. Viel weniger l. in A. und Ae. als $[MBr_2]$. PETRÉN (*Dissert.*, 30).

	Berechnet	PETRÉN. Gefunden	
Pt	26.97	26.99	26.83
J	35.13		34.75

9. *Chlorojodo-Verbindung.* [MClJ]. *Cis-* (*bzw α-*) *Verbindung.* — *Bzw. Platosemidiaethylselenidchlorojodid.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2ClJ$. — Aus alkoh. cis-$[MCl_2]$ und 1 Mol. wss. KJ. — Hellroter kristallinischer Nd.; aus A.-Chloroform-Lsg. dunkelrote lange prismatische Kristalle. Schmp. 37°. Sll. in Chloroform und Ae.; schwerer l. in Alkohol. PETRÉN (*Dissert.*, 25).

			PETRÉN.
Pt	195	30.88	31.09
8C	96	15.20	
20H	20	3.17	
2Se	158	25.02	24.17
Cl	35.5	5.62	5.48
J	127	20.11	20.13
$[Pt((C_2H_5)_2Se)_2ClJ]$	631.5	100.00	

10. *Bromojodo-Verbindung.* [MBrJ]. *Cis- (bzw. α-) Verbindung. — Bzw. Platosemidiaethylselenidbromojodid.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2BrJ$. — Aus alkoh. $[MBr_2]$ und wss. KJ (1 Mol.) — Hellroter kristallinischer Nd.; aus A. und Chloroform gewöhnlich rote Tafeln. Monoklin. a : b : c = 1.1527 : 1 : 0.97926. β = 88° 18′. a{100}, r{101}, ϱ{$\bar{1}$01}, p{110}. Gewöhnlich tafelförmig nach ϱ{$\bar{1}$01}, seltener prismatisch nach der b-Achse. (100) : (101) = 55° 47′, (101) : ($\bar{1}$01) = *64° 50′, ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01) = 59° 23′, (100) : (110) = *56° 32′, (101) : (110) = 72° 30′ (angenähert), (10$\bar{1}$) : (110) = *73° 45′. Ebene der optischen Achsen in ϱ{$\bar{1}$01}, die erste (negative) Bisectrix meist ungefähr senkrecht dazu. Achsenwinkel in Glas 52° 30′. Dispersion $\varrho > v$. Zwl. in Ae. und A.; ll. in Chloroform. Schmp. 67°. — Gef. 28.96 % Pt, 30.11 Br + J (ber. 28.84, 30.63). PETRÉN (*Dissert.*, 29).

11. *Dirhodano-Verbindung.* $[M(SCN)_2]$. *Trans- (bzw. β-) Verbindung. — Bzw. Platoaethylselenidrhodanid.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2(SCN)_2$. — Man gibt KSCN zu $[M(SO_4)]$-Lsg. — Rotes Oel, das bald zu einer gelbroten harzigen M. gesteht, nach dem Reinigen durch Umkristallisieren aus Chloroform gelbe kurze stabförmige Kristalle. Schmp. 63°. Fast unl. in A. und Ae. — Gef. 33.86 % Pt, 11.55 S (ber. 33.33, 10.94). PETRÉN (*Dissert.*, 37).

12. *Chromato-Verbindung.* $[M(CrO_4)]$. *Trans- (bzw. β-) Verbindung. — Bzw. Platoaethylselenidchromat.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2CrO_4$. — Aus $[M(NO_3)_2]$-Lsg. durch K_2CrO_4. — Braunrotes klebriges Prod. L. in Chloroform; daraus auch bei mehrfachem Lösen nicht kristallisierbar. — Gef. 45.62 % Pt + Cr_2O_3 (ber. 46.32). PETRÉN (*Dissert.*, 37).

A⁶. *Phosphorverbindungen.*

$[Pt(PZ_3)_2X_2]$.

a) Dichlorodiphosphortrihydroxydplatin. **$[Pt(P(OH)_3)_2Cl_2]$.** — *Bzw. Diphosphochloroplatinige Säure.* — Man läßt $[Pt(PCl_3)_2Cl_2]$ neben W. unter einer Glocke bei niederer Temp. (im Winter) stehen, bis es zu einer hellgelben sirupösen Fl. zerflossen ist, und bringt diese in die Leere über CaO und H_2SO_4. — Homogene M. von hellgelben äußerst zerfließlichen Nadeln. Erhitzen führt in $[Pt(P(OH)_3)Cl(OP(OH)_2)]$ über. Sll. in Wasser. P. SCHÜTZENBERGER mit C. FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] 18, (1872) 154; s. a. [2] 17, (1872) 482).

	Berechnet	SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE. Gefunden			
Pt	45.60	44.77	45.94		
P	14.35				14.41
Cl	16.43			16.20	

b) Di-x-diphosphortrihalogenidplatin. **$[Pt(PX_3)_2X_2]$.** b¹) *Dichlorodiphosphortrichloridplatin.* $[Pt(PCl_3)_2Cl_2]$. — *Bzw. Hexachlorodiphosphoplatinchlorid.* — Ist wahrscheinlich als Trans-Verb. konstituiert. A. ROSENHEIM u. W. LOEWENSTAMM (*Z. anorg. Chem.* 37, (1903) 397). — 1. Man erhitzt $PtCl_2$ mit überschüssigem PCl_3 ohne Lösungsmittel. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*a. a. O.*, 396). — 2. Man gibt zur Suspension von $PtCl_2$ in trocknem CCl_4 4 Mol. PCl_3 und läßt die Lsg. kristallisieren. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. — 3. Man gibt PCl_3 zu $[Pt(PCl_3)Cl_2]_2$. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. — 4. Man löst in der Wärme $[Pt(PCl_3)Cl_2]_2$ in überschüssigem PCl_3, läßt erkalten, befreit die Kristalle durch Dekantieren von sie benetzendem PCl_3, wäscht mit wenig Bzl. und trocknet im Luftstrom bei 100°. Die

Mutterlauge kann beim Konz. weitere Mengen der Verb. liefern. G. QUESNEVILLE (*Monit. scient.* [3] 6, (1876) 660). — 5. Man löst $[Pt(PCl_3)Cl_2]_2$ oder das bei Einw. von PCl_5 auf Pt entstehende Rohprod. in überschüssigem h. PCl_3, gießt die gelbe Lsg. noch h. ab, wäscht die beim Erkalten ausgeschiedenen Kristalle mit etwas k. Bzl. oder Chloroform und trocknet sie im Luftstrom bei 100°. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] **17**, (1872) 491). — 6. Man vermischt die Lsg. von 1 Mol. $[Pt(PCl_3)Cl_2]_2$ in h. Bzl. mit 1 Mol. PCl_3. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE. — 7. Die Verbb. $[Pt(CO)Cl_2]_2$ und $[Pt(CO)_2Cl_2]$ entwickeln bei Zusatz von überschüssigem PCl_3 Kohlenoxyd und liefern Kristalle der Verb. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE. — Hellgelbe Kristalle mit sämtlichen von SCHÜTZENBERGER angegebenen Eigenschaften. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. Zeisiggelbe, ziemlich große, anscheinend monokline Kristalle. Schm. gegen 160°. Zers. sich bei höherer Temp. unter Abgabe von PCl_3. Unverändert l. in Bzl., SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE, QUESNEVILLE, Toluol, PCl_3, CCl_4 und Chloroform. W. zers. lebhaft unter B. von HCl und $[Pt(P(OH)_3)_2Cl_2]$. Steigt hierbei die Temp. über 10° bis 12°, so wird $[Pt(P(OH)_3)Cl(OP(OH)_2)]$ gebildet. Alkohole bewirken, dem W. entsprechend, die B. von HCl und Aethern von $[Pt(P(OH)_3)_2Cl_2]$. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE. Lösen in Eisessig verändert völlig, möglicherweise infolge der B. des zweiten Isomeren, also wohl der cis-Verbindung. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*a. a. O.*, 398, *Fußnote*).

			ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM.		SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE.			
			nach	(2)				
Pt	198	36.40	36.50	37.00	35.68	36.27		
P	62	11.40	11.35	11.48			11.38	
8Cl	284	52.20						52.29
$[Pt(PCl_3)_2Cl_2]$	544	100.00						

b²) *Dibromodiphosphortribromidplatin.* $[Pt(PBr_3)_2Br_2]$. — Man erhitzt fein gepulvertes $[Pt(PBr_3)Br_2]_2$ im Rundkölbchen mit überschüssigem PBr_3 am Rückflußkühler ohne Anwendung eines Lösungsmittels, unterbricht die Rk., sobald die M. hellgelb geworden ist, filtriert, wäscht mit Bzl. und analysiert schnell. — Das trockne raucht stark an der Luft. — Gef. 23.43 % Pt, 8.68 P, 68.15 Br (ber. 21.74, 6.91, 71.35). A. ROSENHEIM u. W. LEVY (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 43).

c) Dichloroditrialkylphosphinplatin. $[Pt(P(C_nH_{2n+1})_3)_2X_2]$.
c¹) *Dichloroditrimethylphosphinplatin.* $[Pt(P(CH_3)_3)_2Cl_2]$. α) *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Weißes.* — Hat die Formel $Pt(P(CH_3)_3.Cl)_2$. C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* **4**, (1871) 51). S. a. H. KOLBE (*J. prakt. Chem.* [2] 2, (1870) 217). — Darst. und Eigenschaften wie bei trans-$[Pt(P(C_2H_5)_3)_2Cl_2]$ [s. dieses]. — Gef. 17.36 % C, 4.47 H (ber. 17.18, 4.28). A. CAHOURS u. H. GAL (*Compt. rend.* **71**, (1870) 208; *Ann.* **156**, (1870) 302; *Bull. soc. chim.* [2] **14**, (1870) 387; *J. prakt. Chem.* [2] **2**, (1870) 460 [II]).

β) *Cis-Verbindung.* — *Bzw. Gelbes.* — Hat nach BLOMSTRAND die Formel $Cl.Pt.P(CH_3)_3.P(CH_3)_3.Cl$. S. a. KOLBE. — Darst. und Eigenschaften wie bei cis-$[Pt(P(C_2H_5)_3)_2Cl_2]$. — Aus A. schwefelgelbe undurchsichtige, aus Ae. bernsteingelbe durchsichtige Prismen. L. in mit Trimethylphosphin versetztem W. Die Lsg. scheidet nach dem Abdampfen ein kristallisierbares Prod., $[Pt(P(CH_3)_3)_4]Cl_2$?, ab. CAHOURS u. GAL (II).

	Berechnet	Cahours u. Gal. Gefunden		
Pt	46.98			46.35
C	17.18	17.56		
H	4.28	4.61		
Cl	16.96		16.68	

c²) *Di-x-ditriaethylphosphinplatin.* $[Pt(P(C_2H_5)_3)_2X_2]$. 1. *Dichloro-Verbindung.* $[Pt(P(C_2H_5)_3)_2Cl_2]$. α) *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Weißes.* — Wegen der Konstitution und Konfiguration s. A. Werner (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 318), Blomstrand, Kolbe und P. T. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) No. 9, 84). — 1. Bildet sich neben der cis-Verb. [s. diese] bei deren Darst. — 2. Man verdunstet schnell die Lsg. der cis-Verb. in wenig mit Triaethylphosphin versetztem W. — 3. Man tropft Triaethylphosphin zu der Lsg. der cis-Verb. in wasserfreiem Ae. — Nach (2) weiße nadelförmige, selbst nach dem Trocknen weiche Kristalle, nach (3) schön weißer Nd. Die Kristalle nach (2) sind gleich nach der Darst. in k. W. völlig l., nach einiger Zeit nur noch teilweise l. unter Hinterlassung eines reichlichen weißen kristallinischen Rückstands. Wenn man die Lsg. einige Zeit kocht, so scheidet sich ein weißes kristallinisches, dem eben erwähnten Rückstand gleiches, in sd. A. l. und daraus beim Erkalten in kleinen Prismen kristallisierendes Prod. ab. Absorbiert 1 Mol. Brom. A. Cahours u. H. Gal (*Compt. rend.* **70**, (1870) 901; *Z. Chem.* [2] **6**, (1870) 350; *Ann.* **155**, (1870) 223 [I]). [In *Ber.* **3**, (1870) 800 ist die Verb. infolge eines Druckfehlers als $[PtP(C_2H_5)_3Cl_2]$ angegeben.]

		Cahours u. Gal.							
Pt	38.97		38.66				37.93		
P	12.33								
C	28.63	28.39			28.34	28.33		28.45	
H	5.96	6.04			5.92	6.03		5.98	
Cl	14.11			13.91					14.08
$[Pt(P(C_2H_5)_3)_2Cl_2]$	100.00								

β) *Cis-Verbindung.* — *Bzw. Gelbes.* — Wegen der Konstitution und Konfiguration s. Werner, Blomstrand, Cleve, Kolbe. — Hierher gehört wohl die schön kristallisierende Verb. dieser Zus., die A. W. Hofmann (*Ann.* **103**, (1857) 357) [nähere Angaben fehlen] durch Einw. von $PtCl_4$ auf alkoh. Triaethylphosphin erhielt. — 1. Man kocht wss. $PtCl_4$ mit einem geringen Ueberschuß von Triaethylphosphin, verdunstet, krist. aus sd. gesättigter alkoh. Lsg. um und trennt von dem stets gleichzeitig, bisweilen in ganz geringer Menge, gebildeten trans-$[MCl_2]$ durch Behandlung mit Ae., der β) löst, α) nicht. Cahours u. Gal (*Compt. rend.* **70**, (1870) 899, 1380; *Ann.* **155**, (1870) 355). — 2. Aus $PtCl_2$ und Triaethylphosphin nur unter Anwendung einiger Vorsichtsmaßregeln. Cahours u. Gal. — Aus A. schwefelgelbe sehr spröde, aus Ae. beim langsamen Verdunsten bernsteingelbe völlig durchsichtige harte voluminöse Prismen. Cahours u. Gal. Monoklin. $a:b:c = 1.1226:1:1.2994$; $\beta = 121^\circ 44'$. Sella (*Mem. di Torino* [II] **20**, (1863) 391). Das von Sella untersuchte Präparat war von Hofmann dargestellt und hatte die Formen m{110}, c{001}, nicht immer ρ{10$\bar{1}$} und ξ{11$\bar{2}$}. Das von Cahours u. Gal erhaltene Prod. zeigt nach Des Cloizeaux (*Compt. rend.* **70**, (1870) 897; *Ann.* **155**, (1870) 223, 355) nur die einfache Kombination m{110}, c{001}. (110):(1$\bar{1}$0) = *87° 20′, (110):(001) = *67° 38′, ($\bar{1}$01):(001) = *68° 20′, (10$\bar{1}$):(110) = 64° 27′, ($\bar{1}$12):(001) = 46° 50′, ($\bar{1}$12):(110) = 70° 12′, (11$\bar{2}$):(10$\bar{1}$) = 45° 21′, (11$\bar{2}$):(1$\bar{1}\bar{2}$) = 65° 50′. Sella. [Winkelmessungen von Des Cloizeaux im Original.] Deutliche Spaltbarkeit nach m{110}. Negative Doppelbrechung. Achsenebene senkrecht zu b{010}. Die erste Mittellinie liegt zwischen den Normalen zu {001} und {$\bar{1}$02}. Hellgelb. Sella; Des Cloizeaux. Nach P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**, III, 43; s. a. **1906**, I, 256). D.[10] 1.50. Schm. bei 150°. Bei 250° noch nicht zers. Unl. in W.; l. darin bei Zusatz von Triaethylphosphin zu einer Lsg., die bei Anwesenheit von wenig W.

beim schnellen Verdunsten die cis-Verb. kristallisieren läßt. Zll. in sd. A.; fast unl. in k. A.; zll. in Ae. NH_3 oder Amine in alkoh. Lsg. liefern beim Erhitzen im zugeschm. Rohr schön kristallisierende Prodd. Br wird zu 1 Mol. absorbiert unter B. kleiner orangeroter in A. selbst bei Siedehitze kaum l. Kristalle. J liefert ähnlich Verbb. in gelben langen seideartigen Nadeln. KBr oder KJ, KHS oder $KC_2H_3O_2$ in abs. A. scheiden aus einer alkoh. Lsg. der Verb. KCl ab. Die Lsg. hinterläßt dann beim Verdunsten sehr schön kristallisierende Verbb. Von ihnen bildet das Bromid lebhaft gelbe stark glänzende Prismen, das Jodid hellorangefarbige Prismen, das Sulfhydrat bernsteingelbe lange durchsichtige Nadeln, das Acetat völlig farblose durchsichtige ziemlich große Prismen. CAHOURS u. GAL.

		Cahours u. Gal.							
Pt	38.97			38.51		37.69		38.75	
P	12.33								
C	28.63	28.15			28.05				28.43
H	5.96	5.92			6.12				5.86
Cl	14.11		13.74				14.05		
$[Pt(P(C_2H_5)_3)_2Cl_2]$	100.00								

2. *Diphenylmercaptido-Verbindung.* $[Pt(P(C_2H_5)_3)_2(SC_6H_5)_2]$. — Man behandelt die ammoniakalische Lsg. 1. des ersten oder 2. zweiten Isomeren von $[Pt(NH_3)_2(P(C_2H_5)_3)_2]Cl_2$ mit Phenylsulfhydrat. — Blaßgelbe kleine nadelförmige Kristallaggregate. — Gef. nach (1) 30.84% Pt (ber. 30.04). P. KLASON u. J. WANSELIN (*J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 42).

d) Di-x-ditrialkylphosphitplatin. **$[Pt(P(OC_nH_{2n+1})_3)_2X_2]$.**
d[1]) *Di-x-ditrimethylphosphitplatin.* $[Pt(P(OCH_3)_3)_2X_2]$. 1. *Dichloro-Verbindung.* $[Pt(P(OCH_3)_3)_2Cl_2]$. — Hat auf Grund der Mol.-Gew.-Bestt. [s. unten] die einfache Formel. A. ROSENHEIM u. W. LOEWENSTAMM (*Z. anorg. Chem.* 37, (1903) 399). — 1. Man läßt Methylalkohol auf $[Pt(PCl_3)_2Cl_2]$ wirken, ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM; löst es unter Kühlung in kleinen Anteilen in reinem wasserfreien Methylalkohol, fügt zur Lsg. viel W., filtriert und wäscht. P. SCHÜTZENBERGER mit C. FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] 18, (1872) 157; s. a. 17, (1872) 493). — 2. Man verfährt ähnlich wie bei $[Pt(P(OC_2H_5)_3)_2Cl_2]$ mit $P(OCH_3)_3$. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*a. a. O.*, 405). — Nach (1) weiße feine kristallinische, aus A. lange schöne prismatische abgeplattete Nadeln. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE. Nach (2) weiße abgeplattete Nadeln. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. Schm. in der Wärme unter Zers. Fast unl. in W.; l. in A., Holzgeist, Ae. und Benzol. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE. Sdp.-Bestt. in Bzl. ergeben das Mol.-Gew. 571, 478, 516 (ber. 513.8). ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM.

	Berechnet		Schützenberger mit Fontaine. Gefunden		Rosenheim u. Loewenstamm.
		nach	(1)		(1)
Pt	38.1		39.1		38.12
P	12.01		12.7		
C	13.95	14.02			
H	3.48	3.48			
Cl	13.7			12.95	

2. *Dibromo-Verbindung.* $[Pt(P(OCH_3)_3)_2Br_2]$. — Infolge einer fehlerhaften Best. des Br gaben ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*a. a. O.*, 402, *Fußnote*) der Verb. ursprünglich die falsche Formel $O_4Pt(P(OCH_3)_3)_2Br$. A. ROSENHEIM u. W. LEVY (*Z. anorg. Chem.* 43, (1905) 44). — 1. Man läßt PBr_5 bei etwa 250° auf Platinschwarz wirken, behandelt die rotbraune Schmelze mit wasserfreiem Methylalkohol und krist. aus Bzl. oder Methylalkohol um. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. — 2. Man läßt

Methylalkohol auf $[Pt(PBr_3)Br_2]_2$ unter Eiskühlung wirken und krist. aus sd. Methylalkohol um. ROSENHEIM u. LEVY. — 3. Aus Methylalkohol und $[Pt(PBr_3)_2Br_2]$. ROSENHEIM u. LEVY. — Nach (1) weiße sechsseitige Tafeln, ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM, nach (2) und (3) weiße durchsichtige Plättchen. Schmp. 136°. ROSENHEIM u. LEVY.

	Berechnet	ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. Gefunden nach (1)		ROSENHEIM u. LEVY. (2)	
Pt	32.32	32.63	32.73	32.63	
P	10.28	10.51		9.94	
C	11.65	12.13		11.56	
H	2.91	3.14		2.56	
Br	26.53			26.04	26.56

d²) *Dichloroditriaethylphosphitplatin.* $[Pt(P(OC_2H_5)_3)_2Cl_2]$. — Nach SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **70**, (1870) 1415) *Hexoxaethyldiphosphoplatinchlorid.* — 1. Man gibt zu einer am Rückflußkühler sd. Suspension von $PtCl_2$ in trocknem Bzl. unter Durchleiten von H allmählich $P(OC_2H_5)_3$, filtriert nach dem Lösen des $PtCl_2$ von geringen Mengen Pt ab, engt die farblose Lsg. unter fortgesetztem Einleiten von CO_2 auf dem Wasserbade etwas ein und läßt erkalten. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*a. a. O.*, 404). — 2. Man löst $[Pt(PCl_3)_2Cl_2]$ in abs. A., fügt W. zu, dekantiert das Oel ab und läßt bei niedriger Temp. kristallisieren. P. SCHÜTZENBERGER mit C. FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] **18**, (1872) 158 [II]; s. a. **17**, (1872) 493 [I]). — 3. Aus $[Pt(PCl_3)(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]$ und abs. Alkohol. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (II, 105). — Nach (1) weiße Nadeln, ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM, nach (2) farblose prismatische Kristalle von etwas butterähnlicher Konsistenz. Schm. bei mäßiger Wärme und gibt beim langsamen Erkalten, wenn man vor dem völligen Erstarren die überschüssige Fl. abgießt, voluminöse prismatische monokline oder trikline Kristalle. Zeigt in hohem Grade Ueberschmelzung. Wärme zers. unter B. von Aethylen und Aethylchlorid und Hinterlassung eines Rückstands von Pt und P_2O_5. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (II, 158). Wss. NH_3 gibt beim Verdampfen in der Leere $[Pt(NH_3)_2(P(OC_2H_5)_3)_2]Cl_2$. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (I, 386).

			ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. nach (1)	SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE. (2)			
Pt	197	32.83	33.01		32.82		
2P	62	10.33	10.74		10.7		
6O	96	16.00					
12C	144	24.00		23.05			23.36
30H	30	5.00		5.26			5.21
2Cl	71	11.83	11.97			11.52	
$[Pt(P(OC_2H_5)_3)_2Cl_2]$	600	100.00					

e) Dichloroditriphenylphosphitplatin. **$[Pt(P(OC_6H_5)_3)_2Cl_2]$.** — Man läßt Triphenylphosphit auf $PtCl_2$ einwirken und krist. aus h. A. um. — Weiße schöne Kristalle. Schmp. 155°. Wl. in Alkohol. ROSENHEIM u. LEVY (*a. a. O.*, 42).

	Berechnet	ROSENHEIM u. LEVY. Gefunden	
Pt	22.01	22.05	22.08
P	7.00	7.53	
C	48.76	48.62	
H	3.38	3.77	
Cl	8.01	8.22	

f) Dichloroditrisilberphosphitplatin. **[$Pt(P(OAg)_3)_2Cl_2$].** — *Bzw. Silberdiphosphochloroplatinit.* — Wird als dargestellt erwähnt von P. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **70,** (1870) 1415).

A[7]. *Arsenverbindung.*

Dichloroditriaethylarsinplatin. **[$Pt(As(C_2H_5)_3)_2Cl_2$].** *α) Trans-Verbindung.* — *Bzw. Blaßgelbes.* — Man löst die bei der Darst. der cis-Verb. vom Ae. ungel. gebliebenen Anteile (mit Leichtigkeit) in sd. A. und läßt erkalten. — Stark blaßgelbe lange Prismen, bei sehr langsamem Erkalten (bei Anwendung von etwa 10 g Substanz) bis mehrere cm lange dünne Prismen. Sonstige Eigenschaften wie bei der cis-Verbindung. A. CAHOURS u. H. GAL (*Compt. rend.* **71,** (1870) 208; *Ann.* **156,** (1870) 304; *J. prakt. Chem.* [2] **2,** (1870) 460; *Bull. soc. chim.* [2] **14,** (1870) 387).

β) Cis-Verbindung. — *Bzw. Bernsteingelbes.* — Hierher gehört wohl die schön kristallisierende Verb., die A. W. HOFMANN (*Ann.* **103,** (1857) 357) [nähere Angaben fehlen] aus $PtCl_4$ und alkoh. Triaethylarsin erhielt. — Man tropft zu einer mit dem gleichen Vol. A. vermischten konz. wss. $PtCl_4$-Lsg. Triaethylarsin, indem man nach jedem Zusatz stark schüttelt, läßt die unter erheblicher Wärmeentwicklung von Dunkelbraun allmählich in schwach Bräunlichgelb übergegangene Fl. erkalten, löst die schwefelgelben Kristalle in Ae., filtriert und läßt zur Kristallisation stehen. — Bernsteingelbe dicke völlig durchsichtige, mit der entsprechenden Phosphin-Verb. isomorphe Kristalle. Beim Arbeiten mit etwa 10 g Substanz erhält man voluminöse, mindestens 1 cm große sehr gut ausgebildete, aus sd. A. schwefelgelbe undurchsichtige dünnere Prismen. KBr, KJ und Kaliumacetat in alkoh. Lsg. wirken wie auf die entsprechende Triaethylphosphin-Verb. Verhält sich von dieser verschieden darin, daß es sich nicht unter denselben Umständen in die hellere trans-Verb. umwandelt. Vereinigt sich mit Triaethylarsin zu [$Pt(As(C_2H_5)_3)_4$]Cl_2. CAHOURS u. GAL.

α)		CAHOURS u. GAL.
Pt	32.83	32.48
As	25.04	
C	24.38	24.42
H	5.01	5.09
Cl	12.04	12.12
[$Pt(As(C_2H_5)_3)_2Cl_2$]	100.00	

β)		CAHOURS u. GAL.	
Pt	32.83	32.60	
As	25.04		
C	24.38	23.98	24.19
H	5.01	5.08	5.11
Cl	12.04	12.15	
[$Pt(As(C_2H_5)_3)_2Cl_2$]	100.00		

A[8]. *Antimonverbindung.*

Dichloroditriaethylstibinplatin. **[$Pt(Sb(C_2H_5)_3)_2Cl_2$].** — Aus $PtCl_4$ und alkoh. Triaethylstibin. — Schön krist. HOFMANN.

A[9]. *Innere Komplexverbindungen.*

Uebersicht: a) Diacetamidoplatin, [$Pt(NH.CO.CH_3)_2$],H_2O, S. 603. — b) Diamidoacetatoplatin, [$Pt(NH_2.CH_2.CO_2)_2$], S. 603. — c) Di-α-amidopropionatoplatin, [$Pt(NH_2.CH_3.CH.CO_2)_2$], S. 604. — d) Platoglyoximin-Verbb., S. 604. — e) Thioglykolato-Verbindungen, S. 605. — f) Dithiodiglykolato-Verbindungen, S. 610. — g) Dixanthogenatoplatin, [$Pt(S.CS.OC_2H_5)_2$], S. 615.

a) Diacetamidoplatin. **$[Pt(NH.CO.CH_3)_2],H_2O$.** — *Bzw. Platoacetamid. Platinblau.* — 1. Man läßt gleiche Teile von Ag_2SO_4 und gelbem $[Pt(CH_3CN)_2Cl_2]$ in der fünffachen Menge W. unter mehrstündigem Schütteln bei Zimmer-Temp. aufeinander wirken, vermischt, wenn die Blaufärbung nicht mehr zunimmt, mit dem zehnfachen Vol. Methylalkohol, filtriert, fällt mit überschüssigem reinen Ae., wiederholt dieses Verf., fügt langsam Ae. zu (zur Kristallisation ist die Anwesenheit von etwa 0.1 % freier H_2SO_4 günstig) und trocknet über P_2O_5. — 2. Aus K_2PtCl_4 und Acetamid in wss. Lsg. bildet sich nach Zusatz von $AgNO_3$ allmählich dieselbe Blaufärbung. Auch ohne Ggw. von Ag-Salz verbinden sich $PtCl_2$ und Acetamid zu intensiv violetten noch nicht untersuchten Stoffen. — Tiefblau mit roten Reflexen. Die Lichtabsorption erstreckt sich auf das äußere weniger brechbare Rot und auf das Gelb in der Nähe der Na-Linie. Die blaue wss. Lsg. ist beständig in Ggw. von verd. H_2SO_4, Essigsäure, NaCl, Na_2SO_4 und $NaHCO_3$ und folglich nicht kolloider Natur. Die Gefrierpunktserniedrigung in wss. Lsg. ergibt das Mol.-Gew. 334 (ber. 329). Nach Vermischen mit starker HCl und Zugabe der ber. Menge KCl krist. beim Eindunsten in der Leere über H_2SO_4 90 % des gesamten-Pt-Gehalts als K_2PtCl_4 aus, sodaß das Pt als $Pt^{\cdot\cdot}$ in der Verb. enthalten sein muß. — Gef. 59.02 % Pt, 8.30 N, 14.78 C, 3.16 H (ber. 59.21, 8.54, 14.59, 3.07). K. A. Hofmann u. G. Bugge (*Ber.* 41, (1908) 312).

b) Diamidoacetatoplatin. **$[Pt(NH_2.CH_2.CO_2)_2]$.** — *Bzw. Platoglycin.* — Hat die Konstitutionsformel I., H. Ley u. K. Ficken (*Ber.* 45, (1912) 379), die Formel $(HOCO.CH_2.NH)_2Pt$ oder eigentlich wohl II. G. Wallin (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 49, (1892) 23).

$$\text{I.}\ \left[CH_2\begin{matrix}\diagup CO_2\diagdown \\ \diagdown NH_2 \diagup\end{matrix}Pt\begin{matrix}\diagup CO_2\diagdown \\ \diagdown NH_2 \diagup\end{matrix}CH_2\right] \qquad \text{II.}\ \begin{matrix} CH_2.NH_2.CO_2 \\ |\quad \dot{P}t \quad | \\ CO_2.\dot{N}H_2.CH_2\end{matrix}$$

— 1. Man erwärmt die Lsg. von etwa 3 Mol. Glycin (oder Glycinchlorid und KOH) mit etwa 1 Mol. K_2PtCl_4 auf dem Wasserbade, gibt K_2CO_3 bis zur alkal. Rk. hinzu, erwärmt wiederum, bis die Lsg. gelb wird, zers. das in der Lsg. befindliche Platoglycinchlorid vollständig mit K_2CO_3, läßt abkühlen, filtriert und läßt auskristallisieren. Dabei scheidet sich neben dem meisten KCl auch etwas von der Verb. ab. Die Mutterlauge verwendet man zu einer neuen Darst. Das Prod. ist meist genügend rein. Völlig rein erhält man es aus $[Pt(COOH.CH_2.NH_2)_2Cl_2]$ durch Alkali. Wallin (*a. a. O.*, 23). — 2. Man kocht eine Lsg. von K_2PtCl_4 (1 Mol.) mit Glykokoll (2 Mol.) und filtriert. Durch Einengen der Lsg. erhält man eine weitere Menge der Verb., bis sich endlich auch eine geringe Menge eines gelben Salzes [? Kaliumplatinchloroglycin, $[Pt(NH_2.CH_2.CO_2)Cl_2]K$, (s. bei den Salzen des Typus $[PtAX_3]M$)] ausscheidet. Bei überschüssigem Glykokoll entsteht die Verb. fast quantitativ, wobei die Lsg. beinahe farblos wird. Ley u. Ficken. — Nach (1) gewöhnlich silberglänzende kleine Schuppen, bisweilen größere Prismen oder lange seidenähnliche Nadeln. Wallin (*a. a. O.*, 26). Nach (2) weiße Kristallblättchen. Ley u. Ficken. Unl. in k., Wallin, wl. in w. W., Wallin, Ley u. Ficken; ebenso in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. L. in konz. H_2SO_4 zu einer schwach gelblichen Lsg., aus der nach einigem Stehen wieder ein Pt enthaltendes Salz auskrist. Ley u. Ficken. Schwach basischer Charakter. Halogenwasserstoffsäuren (außer HFl) führen in die Halogenide über, die beim andauernden Kochen die Säure wieder abgeben. Unl. in verd. Sauerstoffsäuren. Starke H_2SO_4 zers. zu einem braunen, starke HNO_3 unter Oxydation zu einem roten Prod. L. in nur überschüssigem KOH, unl. in der äq. Menge außer bei starker Verd. In der Lsg. wird beim Erwärmen PtO_2 gebildet. Wallin.

			Wallin. (1)			Ley u. Ficken. (2)
Pt	195	56.85	56.81	56.89	56.86	56.75
2N	28	8.13		8.47		8.44
8H	8	2.33	2.75			
4C	48	14.00	14.32			
4O	64	18.69				
[Pt(NH$_2$.CH$_2$.CO$_2$)$_2$]	343	100.00				

c) Di-α-amidopropionatoplatin. **[Pt(NH$_2$.CH$_3$.CH.CO$_2$)$_2$].** — *Bzw. Platin-α-alanin.* — Aus K$_2$PtCl$_4$ und überschüssigem Alanin. — Weiße stark glänzende, der Verb. b) gleichende Blättchen. — Gef. 52.57% Pt (ber. 52.59). Ley u. Ficken (*a. a. O.*, 380).

d) Platoglyoximin-Verbindungen. **[Pt(NO:C.R^1 R^2.C.NOH)$_2$].** — *Bzw. Platodioxime.* — d^1) *Allgemeines.* — Die Verbb. entsprechen in der Bildungsweise und den meisten Eigenschaften vollkommen den Platoamminbasen des Typus [PtA$_2$X$_2$]. Dabei ersetzen z. B. beim Vergleich von [Pt(NO:C.C$_2$H$_5$ CH$_3$.C.NOH)$_2$] mit cis-[Pt(NH$_3$)$_2$Cl$_2$] die beiden NOH-Gruppen die 2 Mol. NH$_3$, die beiden NO-Gruppen die 2 Mol. Cl, sodaß also dem Atomkomplex DDH$_2$ [wo DH$_2$ = Dialkylglyoxim] zugleich saures und basisches Verhalten zukommt und nach Werner's Theorie die NO-Gruppen durch Haupt-, die NOH-Gruppen durch Nebenvalenzen mit dem Pt-At. verbunden sind. — Zur Darst. gibt man zu einer sd. wss. Lsg. von K$_2$PtCl$_4$ (1 Mol.) das entsprechende Dioxim (2 Mol.) in sd. essigsaurer Lsg. und digeriert wenn nötig einige Zeit unter Zusatz von Ammoniumacetat (um die freie HCl abzustumpfen) bei Wasserbadwärme. Die Rk. erfolgt nach K$_2$PtCl$_4$ + 2DH$_2$ = Pt(DDH$_2$) + 2KCl + 2HCl. Statt K$_2$PtCl$_4$ kann man auch andere Komplex-Verbb. des Pt$^{..}$ anwenden. Besonders günstig geht man von cis-[Pt(C$_5$H$_5$N)$_2$Cl$_2$] aus: [Pt(C$_5$H$_5$N)$_2$Cl$_2$] + 2DH$_2$ = Pt(DDH$_2$) + 2C$_5$H$_5$N.HCl. — Meist braune Kristalle; fein verteilt violett, blau oder grünlichblau (dichroitisch). Außerordentlich beständig. In der Leere unzers. flüchtig. Kaum l. in W.; l. in organischen Mitteln mit brauner bis gelbbrauner Farbe. L. in selbst verd. KOH, NaOH und NH$_3$ mit gelbbrauner Farbe. Aus den Lsgg. fällen Säuren die unveränderten Dioxime aus. Br wird addiert unter B. von [Pt.DDH$_2$.Br$_2$]. Diese Verbb. sind den Halogenderivaten des Typus [Pt(NH$_3$)$_2$X$_4$] sehr ähnlich und leiten sich von Pt$^{....}$ ab. Gegen Reagentien sehr beständig. Selbst die stärksten Säuren zers. gewöhnlich nur schwierig. KCN zers. leicht und vollständig nach Pt(DDH$_2$) + 4KCN + 2H$_2$O = 2DH$_2$ + K$_2$Pt(CN)$_4$ + 2KOH. L. Tschugaeff (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 165, 151).

d^2) *Platomethylaethylglyoximin.* [Pt(NO:C.C$_2$H$_5$ CH$_3$.C.NOH)$_2$]. — Aus K$_2$PtCl$_4$ und Methylaethylglyoxim. Man krist. aus h. Bzl. um und trocknet an der Luft. — Dunkelbraune, eigentümlich metallglänzende lange verfilzte Nadeln. Violett beim Verreiben auf Porzellan oder Papier. Erhitzen auf höhere Temp. zers. unter Verglimmen, ohne daß die Verb. vorher schm. Sublimiert jedoch beim vorsichtigen Erhitzen unzers., namentlich im luftverd. Raum, wobei an den kalten Wandungen des Gefäßes ein violetter kristallinischer Anflug entsteht. Löst man wenig von dem braunen Prod. in Essigsäure oder in A. und schüttelt die gelbbraune Lsg., nachdem man sie mit 2 bis 3 Vol. W. verd. hat, so erfüllt sie sich mit einem blauvioletten fein verteilten Nd. Gibt man nun Chloroform hinzu und schüttelt durch, so verschwindet die violette Farbe plötzlich vollständig. — Gef. 42.77% Pt, 12.44 N (ber. 42.99, 12.40). Tschugaeff (*a. a. O.*, 153).

d^3) *Platomethylpropylglyoximin.* [Pt(NO:C.C$_3$H$_7$ CH$_3$.C.NOH)$_2$]. — Aus K$_2$PtCl$_4$ und Methylpropylglyoxim. Man krist. aus A. oder Bzl. um. — Braune lange verfilzte metallglänzende Nadeln. Schm. bei 252°. Sublimiert in der Leere unzers. Mol.-Gew. nach einer Gefrierpunkts-Best. in Bzl. 454 (ber. 481). — Gef. 30.09% C, 4.64 H (ber. 29.93, 4.61). Tschugaeff (*a. a. O.*, 154).

d[4]) *Platomethyl-iso-butylglyoximin.* $[Pt(NO.\overline{C.C_4H_9\ CH_3.C}.NOH)_2]$. — Aus K_2PtCl_4 und Methylisobutylglyoxim leicht darstellbar. — Der Methylpropyl-Verb. ähnlich. Schmp. 220°. — Gef. 11.20% N (ber. 11.03). TSCHUGAEFF (*a. a. O.*, 155).

d[5]) *Platodiphenylglyoximin.* $[Pt(NO.\overline{C.C_6H_5\ C_6H_5.C}.NOH)_2]$. — Man digeriert cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ mehrere Stunden auf dem Wasserbade mit α-Benzildioxim in wss.-essigsaurer Lsg., filtriert, kocht den Nd. mit etwa 50%ig. Essigsäure nochmals kurze Zeit auf und filtriert noch heiß. Mit β- oder γ-Benzildioxim ist es nicht möglich, ein Platodioximin zu erhalten. — Rotbraune mkr. Nadeln. Selbst in der Leere kaum flüchtig. Erst bei sehr hohen Tempp. zers. Swl. in den meisten organischen Mitteln. — Gef. 29.04% Pt (ber. 28.94). TSCHUGAEFF (*a. a. O.*, 155).

e) Thioglykolato-Verbindungen. e[1]) *Diaethylthioglykolatoplatin.* $[Pt(CO_2.CH_2.S.C_2H_5)_2]$. α) *Trans-Verbindung.* — Diese Konfiguration hat das früher als β- oder Photo-Form bezeichnete Prod. L. RAMBERG (*Ber.* **46**, (1913) 3888 [III]). [Näheres bei Dichlorodiaethylthioglykolatoplatosäure, $[Pt(HCO_2.CH_2.S.C_2H_5)_2Cl_2]$.] — 1. Man schüttelt 2.71 g (1/200 Mol.) fein gepulvertes trans-$[Pt(HCO_2.CH_2.S.C_2H_5)_2Cl_2]$ bei gewöhnlicher Temp. mit 1.70 g (2/200 Mol.) $AgNO_3$ in 20 ccm W., filtriert nach einer halben Stunde, versetzt das bald von AgCl getrübte, daneben aber gelbe kleine Kristalle absetzende Filtrat mit 1.30 g $Na_2CO_3,10H_2O$, läßt über Nacht stehen, saugt ab, digeriert einige Minuten mit k. sehr verd. NH_3, wäscht mit k. W., löst in sd. W. und kühlt schnell ab. So wird neben der trans- auch eine erhebliche Menge der cis-Form gebildet. RAMBERG (III, 3891). — 2. Man setzt eine etwas übersättigte wss. Lsg. der unmittelbar gebildeten cis-Verb. einige Tage lang dem Sonnenlicht aus. RAMBERG (*Ber.* **43**, (1910) 581 [II]). — 3. Man bestrahlt die Lsg. mit der Schott'schen Uviollampe, wobei schon nach 24 Stunden ein schnell wachsender Nd. erscheint. Wirksam sind dabei die ultravioletten Strahlen. Hinter einem Chininsulfatfilter ist auch nach 48 Stunden keine Wrkg. zu beobachten. RAMBERG (II). — 4. Man versetzt eine Lsg. von 2.67 g (1/200 Mol.) trans-Dichlorodiaethylthioglykolsäuremethylesterplatin, $[Pt(CH_3CO_2.CH_2.S.C_2H_5)_2Cl_2]$, in 40 ccm k. Aceton (mit methylalkoh. Lsg. wurde dasselbe Prod. erhalten) mit 1.70 g (2/200 Mol.) $AgNO_3$ in 4 ccm W., filtriert nach 20 Stunden vom AgCl (der Nd. wiegt nur 0.9 g, während 1/100 Mol. AgCl 1.44 g entspricht) ab, konz. mittels Ventilators auf 10 ccm, filtriert nochmals, verd. mit dem gleichen Vol. W., versetzt mit 1.20 g $Na_2CO_3,10H_2O$, läßt 4 Tage stehen, saugt die mit AgCl gemischte Kristallmasse (1.93 g) ab, digeriert mit verd. NH_3 und krist. den Rückstand (1.10 g) aus sd. W. um. Ausbeute 0.85 g. Aus der ursprünglichen Mutterlauge erhält man nach und nach auch die cis-Form. RAMBERG (III, 3893).

Nach (1) kanariengelbe Kristalle, nach (4) ebensolche kleine Prismen, RAMBERG (III, 3891, 3893), nach (2) und (3) kanariengelbe kleine Nadeln oder Prismen. Schm. beim schnellen Erhitzen im Kapillarrohr bei 204° bis 205°. Je nach der Art des Erhitzens können Werte von 200° bis 208° erhalten werden. Viel weniger l. in W. als die cis-Verb. Die bei 25° gesättigte Lsg. ist 0.00116-molar. Swl. in anderen Mitteln, auch in k. Eisessig; zll. in sd. Aus sd. Lsg. in kleinerer Menge umkristallisierbar, wenn man nach dem Lösen schnell abkühlt. Beim Kochen mit W. wird die cis-Verb. (stark beschleunigt durch geringe Mengen von Alkalien) zurückgebildet. Dieser Umsatz erfolgt auch beim langen Kochen mit Eisessig. Das Mol.-Gew. ergibt sich für

0.197 bzw. 0.304 g in 11.33 bzw. 11.44 g Eisessig aus den Gefrierpunktserniedrigungen 0.15° bzw. 0.23° zu 438 bzw. 451 (ber. 433.3). RAMBERG (II). — Gef. nach (1) 45.02 % Pt, 14.78 S; nach (4) 45.01 % Pt (ber. 45.00, 14.80). RAMBERG (III).

β) *Cis-Verbindung.* — Diese Konfiguration hat das früher als α- oder „ursprüngliche Form" bezeichnete Prod. RAMBERG (III, 3888). [Näheres bei Dichlorodiaethylthioglykolatoplatosäure, [$Pt(HCO_2.CH_2.S.C_2H_5)_2Cl_2$].

β¹) *Wasserfrei.* — Aus der Lsg. der wasserhaltigen Verb. in sd. abs. A. beim Erkalten. [S. a. unter β²).] — Farblose haarfeine Nadeln oder dünne Prismen. Die Farblosigkeit ist wohl nur durch die Kleinheit der einzelnen Kriställchen bedingt, da die größeren Kristalle der wasserhaltigen Verb. und die Lsgg. einen deutlichen Stich ins Grüne zeigen. Schmp. 189° bis 190°. L. RAMBERG (*Ber.* **43**, (1910) 581 [II]). Schm. (aus β²) erhalten) bei schnellem Erhitzen bei 187° bis 188°. RAMBERG (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 440 [I]).

	Berechnet	RAMBERG. Gefunden			
		(1)		(2)	
Pt	44.99	44.86		45.03	
S	14.80	14.75			14.70
C	22.17		22.52		
H	3.26		3.21		

(1) wurde aus der nach (1) dargestellten Verb. β²) durch Erhitzen, (2) nach der oben angegebenen Darst. erhalten.

β²) *Mit 1½ Mol. H_2O.* — 1. Man versetzt die mit K_2CO_3 neutralisierte sd. Lsg. von 24 g (= 0.2 Mol.) Aethylthioglykolsäure in 120 ccm W. unter Rühren mit 41.5 g (= 0.1 Mol.) festem K_2PtCl_4, läßt die gelbe Lsg. im bedeckten Becherglas vier Wochen stehen und gießt die Mutterlauge von der erhaltenen Kristallkruste (26 g) der Verb. ab. Läßt man die Mutterlauge bei Zimmer-Temp. zur Trockne verdunsten, so erhält man aus dem Rückstand nach mehrmaligem Ausziehen mit k. W. noch weitere 5 g der Verb. als kristallinisches Pulver. Gesamtausbeute also 67 %. RAMBERG (I). — 2. Man läßt das k. Gemisch von 1.18 g (1/300 Mol.) cis-[$Pt(NH_3)_2(NO_3)_2$] in 30 ccm W.. und 0.80 g (2/300 Mol.) Aethylthioglykolsäure in einer offenen Schale verdunsten. Ausbeute 0.77 g (ber. 1.53). RAMBERG (III, 2357). — 3. Man schüttelt eine Lsg. von 0.80 g Aethylthioglykolsäure (2/300 Mol.) in 6 ccm W. bei gewöhnlicher Temp. 16 Stunden mit 1.08 g (1/300 Mol.) cis-[$Pt(NH_3)_2(SO)_4$], filtriert, läßt verdunsten und saugt nach einer Woche ab. Ausbeute 1.04 g (ber. 1.53). RAMBERG (III, 2358). — 4. Man schüttelt eine Lsg. von 0.80 g Aethylthioglykolsäure (2/300 Mol.) in 20 ccm W. bei gewöhnlicher Temp. mit 1.00 g cis-[$Pt(NH_3)_2Cl_2$] (1/300 Mol.) bis zur völligen Lsg. (28 Stunden lang), läßt freiwillig verdunsten und trocknet an der Luft. Ausbeute 1.10 g (ber. 1.53). Verfährt man ebenso, aber nur mit 0.40 g Aethylthioglykolsäure in 10 ccm W., so ist noch nach 3 Tagen fast genau die Hälfte der Pt-Verb. (0.51 g) ungel. Jedoch sind sonst die Ergebnisse die gleichen. [Hierzu fehlen Analysen.] Neben der Verb. erhält man eine kleine Menge von verunreinigtem Monochloroaethylthioglykolatoplatin, [$Pt(HCO_2.CH_2.S.C_2H_5)(CO_2.CH_2.S.C_2H_5)Cl$]. [S. dieses.] RAMBERG (III, 2356). — 5. Man schüttelt 2.53 g (1/200 Mol.) fein gepulverter cis-Dichlorodiaethylthioglykolatoplatosäure, [$Pt(HCO_2.CH_2.S.C_2H_5)_2Cl_2$], mit einer Lsg. von 1.70 g (2/200 Mol.) $AgNO_3$ in 15 ccm W. ½ Stunde lang, filtriert vom Ungel. ab, neutralisiert fast mit Na_2CO_3-Kristallen und läßt stehen. RAMBERG (III, 3889). — 6. Man kühlt die Lsg. von 2.67 g (1/200 Mol.) fein gepulvertem cis-Dichlorodiaethylthioglykolsäuremethylesterplatin, [$Pt(CH_3CO_2.CH_2.S.C_2H_5)_2Cl_2$], in 125 ccm sd. Methylalkohol zur Vermeidung von teilweiser Umlagerung in die trans-Form schnell auf gewöhnliche Temp. ab, fügt eine Lsg. von 1.70 g (2/200 Mol.) $AgNO_3$ in 5 ccm W. zu, saugt nach einer Stunde ab, konz. das Filtrat vom AgCl in der Leere bei 30° auf etwa

25 ccm, läßt 24 Stunden in offener Schale stehen, filtriert von wenig neu gebildetem AgCl ab, fügt 3 ccm W. zu und läßt einige Tage stehen. Ausbeute 2 g (ber. 2.30). RAMBERG (III, 3890).

Nach (1) farblose, in größeren Stücken grünliche, selten gut ausgebildete Kristalle. RAMBERG (I). Nach (4) etwas grünstichige gut ausgebildete Kristalle. RAMBERG (III, 2356). Gibt bei 120° das H_2O ab (gef. aus der Verb. nach (1) 5.87 u. 5.95%, ber. 5.87). Dieses wird beim Liegen an der Luft langsam (in etwa 8 Wochen) wieder aufgenommen. RAMBERG (I). Schmp. (nach (4), (5) und (6)) 189° bis 190°. RAMBERG (III). Sll. in sd. W. zu einer in konz. Zustande blaßgrünen Lsg. Die Löslichkeit nimmt sehr schnell mit der Temp. ab. Die bei 25° gesättigte Lsg. ist 0.0304 molar. Die Neigung zur B. übersättigter Lsgg. ist sehr bedeutend. Die Kristallisation verläuft gewöhnlich trotz Impfung recht langsam. RAMBERG (I). Gefrierpunktserniedrigung (d) in wss. stark übersättigten Lsgg. [p_1 = g Substanz, p_2 = g W., N = Konz., als Doppelmoleküle auf 1000 g W. ber.], Mol.-Gew. (M), Dissoziationsgrad (α), Dissoziationskonstante ($k = N\alpha^2/(1-\alpha)$):

p_1	p_2	$10^3.N$	d	M	α	k
0.6484	20.06	37.32	0.123°	486	0.783	0.11
0.5018	20.27	28.59	0.097°	472	0.834	0.12
0.4014	20.16	22.99	0.079°	466	0.859	0.12

Danach tritt (ebenso wie in Eisessig [s. im folgenden]) auch in wss. Lsg. eine Neigung zur B. von Doppelmolekülen (M ber. 433.3) hervor. RAMBERG (II, 581). Langsam, aber reichlich l. in Eisessig; in A. etwa ebenso ll. wie in W.; fast unl. in Chloroform. Die Verb. ist in Eisessig teilweise polymerisiert. Die Best. des Mol.-Gew. darin (15.44 g) ergibt für 0.2064 g, 0.3547 g, 0.5035 g der bei 115° entwässerten Substanz die Gefrierpunktserniedrigungen 0.090°, 0.142°, 0.191°, woraus die Mol.-Geww. 579, 631, 666 (ber. 433.0) folgen. Die elektrische Leitfähigkeit der wss. Lsg. ist sehr klein (die der $^1/_{40}$ mol. Lsg. etwa von derselben Ordnung wie die des gewöhnlichen Leitungswassers), läßt sich jedoch nicht genau bestimmen, da sie, wohl wegen Zers. durch die platinierten Elektroden, während der Messung schnell zunimmt. RAMBERG (I). Bestrahlung mit Sonnenlicht oder mit der Schottschen Uviollampe führt in wss. Lsg. in die trans-Form [s. diese] über. RAMBERG (II, 581). NH_3 bildet ein Additionsprod. (oder mehrere), das aber nicht krist. erhalten werden konnte. HCl, HBr und HJ werden zu 1 und 2 Mol. addiert unter B. ein- bzw. zweibasischer Säuren. Die HJ-Additionsprodd. sind am beständigsten und am wenigsten l. Die Alkalisalze der HCl-Additionsprodd. sind in Lsg. ziemlich weitgehend in KCl oder NaCl und $[Pt(CO_2CH_2SC_2H_5)_2]$ gespalten, während die Verb. $KJ,Pt(CO_2CH_2SC_2H_5)_2$, wie aus Löslichkeits-Bestt. von $[Pt(CO_2CH_2SC_2H_5)_2]$ in KJ-Lsg. hervorgeht, nicht merklich in KJ und in $[Pt(CO_2CH_2SC_2H_5)_2]$ dissoziiert ist. RAMBERG (I).

	Berechnet	nach (2)	(3)	(4)	(5)	(6)
		RAMBERG. Gefunden				
Pt	42.39	42.44	42.36	42.45	42.38	42.3
S	13.93		13.92			13.81
H_2O	5.87	5.90	5.93	5.88	5.86	5.96

e²) *Monochlorodiaethylthioglykolatoplatin bzw. -platosäure.* **$[Pt(HCO_2.CH_2.S.C_2H_5)(CO_2.CH_2.S.C_2H_5)Cl]$.** — Ist als

$$\begin{matrix} HCO_2.CH_2.S.C_2H_5 & & Cl \\ & \rangle Pt \langle & \\ CH_2.S.C_2H_5.CO.O & & \end{matrix}$$

anzusehen. — 1. Erhalten bei der Darst. von cis-$[Pt(CO_2.CH_2.S.C_2H_5)_2]$ [s. dieses]. RAMBERG (III, 2356). — 2. Man gibt zur Lsg. von 0.57 g (0.001 Mol.) Aethyl-

thioglykolsäure in 3 ccm W. 0.42 g (0.001 Mol.) K_2PtCl_4 in 2 ccm W., filtriert von einem nach einiger Zeit kristallinisch erstarrenden gelben Oel ($[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, gef. 64.4% Pt, 23.5 Cl; ber. 65.0, 23.6) ab und läßt stehen. RAMBERG (III, 2361). — 3. Man zers. cis- oder trans-Dichlorodiaethylthioglykolatoplatosäure, $[Pt(HCO_2.CH_2.S.C_2H_5)_2Cl_2]$, mit Wasser. RAMBERG (III, 3889). — 4. Man löst cis-Platoaethylthioglykolat (1 Mol.) in sd. verd. HCl (1 Mol.). RAMBERG (III, 2356). — Nach (1) kleine Mengen eines unreinen grüngelben Körpers, nach (2) nach und nach ausfallende grüngelbe warzenförmige, ebenfalls nicht ganz reine Kristallaggregate. Schmp. nach (1) und (2) 166° bis 167°, nach (4) unscharf 169° bis 171°. Swl. in k. Wasser. RAMBERG (III).

	Berechnet	RAMBERG. Gefunden nach (1)	(2)
Pt	41.53	41.34	41.6
S	13.7		13.2
Cl	7.55	7.47	7.7

e[3]) *Nitratoaethylthioglykolatoamminplatin.* $[Pt(NH_3)(CO_2.CH_2.S.C_2H_5)(NO_3)]$. — Die Verb. ist zur Hälfte als inneres Komplexsalz, zur Hälfte als komplexe NH_3-Verb. aufzufassen, gemäß der Formel

$$\begin{matrix} H_3N & & NO_3 \\ & \rangle Pt \langle & \\ C_2H_5.S.CH_2.CO.O & & \end{matrix} .$$

— Man kocht die Lsg. von Nitratoaethylthioglykolatodiamminplatin, $[Pt(NH_3)_2(NO_3)(CO_2.CH_2.S.C_2H_5)]$, in einem sd. Gemisch von 1 Vol. W. und 5 Vol. Eisessig einige Minuten und läßt freiwillig verdunsten. Die Mutterlauge trocknet zu einem nicht kristallisierbaren Sirup ein, sodaß die Ausbeute an Kristallen sehr schlecht ist. — Farblose büschelförmig gruppierte Nadeln, nach dem Umkristallisieren aus h. W. farblose lange platte rosettenförmig gruppierte Prismen. Schm. unter Zers. bei 193° bis 194°. Wl. in k. W. — Gef. 7.13% N (ber. 7.12). RAMBERG (III, 2354, 2358).

e[4]) *Diphenylthioglykolatoplatin.* $[Pt(CO_2.CH_2.S.C_6H_5)_2]$. — Ist ähnlich den Verbb. des Pt mit Glykokoll und mit Acetylaceton zusammengesetzt. — Aus h. wss. Lsgg. von K_2PtCl_4 und Natriumphenylthioglykolat. Quantitative Ausbeute. — Aus h. Methylalkohol oder Eisessig fast farblose grünstichige kleine Nadeln. Schm. bei schnellem Erhitzen bei 225° bis 226° unter Zers. Swl. in W. (in 1 l bei 25° 0.14 g = 0.00026 Mol.), etwas löslicher in sd. Wl. in k. Methylalkohol und Eisessig zu schwach gelbgrünen Lsgg. Die Best. des Mol.-Gew. nach der Gefriermethode in Eisessig (14.85 g) ergibt für 0.2020 g der Verb. die Gefrierpunktserniedrigung 0.102°, woraus das Mol.-Gew. 520 (ber. 529.0) folgt. Kochen mit W. unter Zusatz von NH_3 liefert eine Lsg., aus der sich beim Erkalten $[Pt(NH_3)_4](CO_2CH_2SC_2H_5)_2$ [s. dieses] abscheidet. Halogenwasserstoffsäuren geben entsprechende Prodd. wie bei $[Pt(CO_2CH_2SC_2H_5)_2]$ [s. dieses]. RAMBERG (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 442 [I]).

	Berechnet	RAMBERG. Gefunden	
Pt	36.82	36.85	
S	12.12	12.14	
C	36.29		36.79
H	2.67		2.66

e[5]) *Aethylenthioglykolatoplatin.* **$[Pt(C_2H_4(S.CH_2.COO)_2)]$.** — Hat die Formel

```
CH2.S.CH2.CO.O
|         \
|          > Pt <
|         /
CH2.S.CH2.CO.O
```

— 1. Man trägt in eine sd. Lsg. von 2.69 g der Verb. e[6], β) in etwa 300 ccm W. allmählich 1.88 g Silberacetat ein, kocht 1/2 Stunde (bis das Silberacetat in AgCl umgewandelt ist), läßt die trübe Fl. 24 Stunden im Dunkeln bei gewöhnlicher Temp. stehen, saugt ab, wäscht mit W., löst AgCl durch Digerieren mit wss. NH_3 in der Kälte, saugt ab, wäscht gründlich und trocknet an der Luft. Ausbeute 0.29 g (ber. 2.28 g). — 2. Man kocht eine sehr verd. Lsg. von Kaliumdichloroaethylenthioglykolatoplatoat mit der äq. Menge $AgNO_3$. — Nach (1) farbloses mikrokristallinisches nicht umkristallisierbares Pulver. Unl. in sämtlichen Mitteln. L. Ramberg u. Å. Tiberg (*Ber.* 47, (1914) 736).

	Berechnet	Ramberg u. Tiberg. Gefunden	
Pt	48.39	48.37	48.20
S	15.90		15.72

e[6]) *Diaethylenthioglykolatoplatosäure und Verbindungen.* **$[Pt(C_2H_4(S.CH_2.COO)_2)_2R_2]$.** α) *Allgemeines.* — Die Verbb. haben die Formel I., die wahrscheinlich der cis-Form (eine zweite konnte nicht erhalten werden) angehört.

```
    RO.CO.CH2 S.C2H4.S.CH2.CO.O                 RO.CO.CH2 S.....
I.                      > Pt <          II.               C2H4 ..... Pt(O.CO.CH2.S)2C2H4
    RO.CO.CH2.S.C2H4.S.CH2.CO.O                 RO.CO.CH2 S.....
```

Die Verb. mit Formel II. dürfte sich bei den Estern der Säure erhalten lassen. Für die freie Säure ist die Möglichkeit ihrer Darst. wenig wahrscheinlich. Ramberg u. Tiberg (*a. a. O.*, 731).

β) *Säure.* $[Pt(C_2H_4(S.CH_2.COO)_2)_2H_2],H_2O$. — 1. Man tropft in eine h. Lsg. von 2.30 g (1·1/100 Mol.) Aethylenthioglykolsäure [Darst. im Original] in 200 ccm W. eine Lsg. von 2.07 g (1/200 Mol.) K_2PtCl_4 in 25 ccm W. unter Umrühren in etwa 10 Minuten ein, wobei die Lsg. schnell grüngelb wird und nach kurzer Zeit die Verb. ausfallen läßt, saugt nach 10 bis 12 Stunden ab und wäscht mit W. Ausbeute 2.75 g = 87 % der ber. — 2. Bildet sich auch allmählich, wenn eine Lsg. von Na_2PtCl_6 (1 Mol.) mit Natriumaethylenthioglykolat (3 Mol.) versetzt wird, unter Reduktion des $PtCl_4$ durch die Säure zu $PtCl_2$. — Mkr. Prismen, die gewöhnlich halbkugelförmige Aggregate bilden, sodaß sie in der Mutterlauge fast wie Tröpfchen aussehen. Das Pulver ist fast farblos, nur etwas gelbstichig. Fast unl. in W., auch in sd.; noch weniger l. in anderen Fll., sodaß es aus der Lsg. in der äq. Menge Na_2CO_3-Lsg. nur durch einen kleinen Ueberschuß von H_2SO_4 ausgefällt werden kann. Beim Kristallisieren werden sehr leicht andere in der Lsg. befindliche Stoffe mit aufgenommen. Ramberg u. Tiberg (*a. a. O.*, 734).

γ) *Na-Salz.* $[Pt(C_2H_4(S.CH_2.COO)_2)_2Na_2],10H_2O$. — Man löst die Säure im ber. Vol. von 1 n. Na_2CO_3-Lsg. und läßt freiwillig verdunsten. — Farblose große platte, an der Luft verwitternde, in k. W. ll. Prismen. Ramberg u. Tiberg.

β)	Berechnet	Ramberg u. Tiberg. Gefunden
Pt	30.90	30.96
S	20.31	20.61
H_2O	2.85	2.93

γ)	Berechnet	Ramberg u. Tiberg. Gefunden
Pt	23.30	23.23
Na	5.49	5.43
H_2O	21.50	21.81

f) Dithiodiglykolato-Verbindungen. f[1]) *Dithiodiglykolatoplatosäure und Verbindungen.* $[Pt(S(CH_2.COOR)_2)_2] = [Pt(A_2R_2)]$, *wo R = H oder einwertiges Radikal oder Metall. — Bzw. Saures Platothioglykolat.*

α) Säure. $[Pt(A_2H_2)]$. — Als inneres Komplexsalz aufzufassen, sodaß die S-At. des organischen Komplexes mit Nebenvalenz-Bindung am Pt haften, während die zwei fehlenden H-At. der Säure durch Pt in Hauptvalenzbindung ersetzt sind, mit der Konstitutionsformel

$$\begin{matrix} OHCO.CH_2.S.CH_2.COO \\ \quad\quad > Pt < \\ OHCO.CH_2.S.CH_2.COO \end{matrix}$$

St. Tydén (*Di-Tiodiglykolatoplatosyra jämte några salter och Additions-Derivat, Dissert., Lund* 1911, 5). — Konnte nur in einer, nicht in 2 isomeren Formen erhalten werden. Tydén (*Dissert.*, 12). — 1. Man mischt w. konz. Lsgg. von 1 Mol. K_2PtCl_4 und 2 Mol. $[Pt(A_2HK)]$ miteinander, Tydén (*Dissert.*, 9), oder erhitzt $PtCl_2$ 3 Stunden mit einer konz. wss. Lsg. von Thiodiglykolsäure auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln, L. Ramberg (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 443), läßt verdunsten und krist. die hellgelbe Kristallmasse (ein Additionsprod. von $[Pt(A_2H_2)]$ und von KCl) mehrmals aus sd. W. um. Ramberg; Tydén. — 2. Man erhitzt nach Wöhler (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 456) [S. 250] erhaltenes PtO,xH_2O mehrere Tage auf dem Wasserbade mit der ber. Menge (je 1 Mol.) Thiodiglykolsäure unter Ersatz des verdampfenden W., filtriert vom ungel. PtO (etwa die Hälfte) ab, läßt kristallisieren, reinigt durch Umkristallisieren und trocknet an der Luft. Tydén (*Dissert.*, 29). — Das reine ist nach (1) fast farblos, etwas grünstichig. Ramberg; Tydén. Gewöhnlich seidenglänzende kleine, bei genügend langsamer Kristallisation auch cm-lange Kristalle, Tydén, gewöhnlich warzen- oder moosartig gruppierte Nädelchen. Ramberg. Färbt sich bei etwa 230° braun, schm. unter Zers. bei 234.5°. Ein Anhydrid der Säure konnte durch Einw. von P_2O_5 nicht erhalten werden. Tydén. Swl. in k., Ramberg, Tydén, leichter l. in w. W. Die (erst nach mehreren Wochen) gesättigte Lsg. enthält bei 25.1° im Mittel 0.0610 Mol. auf 1 l. Aeq.-Gew. gef. (durch Titration mit 0.1017 n. $Ba(OH)_2$-Lsg.) 249.2 bis 241.81 (ber. 246.71). Tydén. Ist eine zweibasische Säure. Die normalen Alkalisalze kristallisieren schlecht. — Das saure K-Salz bildet grünliche kleine in k. W. zwl. Nadeln. Halogenwasserstoffsäuren werden von der Verb. addiert. Ramberg.

	Berechnet	Tydén. nach (1)		Ramberg. (1)	Tydén. (2)
Pt	39.56	39.44		39.43	39.56
S	13.00	12.95		12.99	
C	19.46		19.38	19.91	
H	2.04		2.01	2.10	

β) Dimethylester. $[PtA_2(CH_3)_2]$. — Man löst 1 Mol. des Methylesters der Dichlorodithiodiglykolatoplatosäure, $[Pt(A_2(CH_3)_2)Cl_2]$ und 2 Mol. $AgNO_3$ in Methylalkohol, mischt, filtriert sofort vom AgCl ab, läßt einige Stunden stehen und krist. aus Methylalkohol mit etwas Chloroform um. [Zahlreiche vergebliche Verss. zur Darst. der Verb. s. im Original.] — Schneeweiße Nadeln. Färbt sich bei 185° braun. Schm. unter Zers. bei 188° bis 191°. Bei gewöhnlicher Temp. fast unl. in Chloroform und Methylalkohol, löslicher bei Siedhitze; zll. in w. Eisessig (daraus gut ausgebildete Nadeln). Die Gefrierpunkterniedrigungen 0.085°, 0.12°, 0.145° für 0.142 g, 0.224 g, 0.316 g in 10.41, 10.59, 10.85 g Eisessig ergeben die Mol.-Geww. 626, 687, 783, daraus durch Extrapolation auf die Konz. Null den Wert 517 (ber. 521.45). NaOH (2 Mol. auf 1 Mol. des Esters) löst zu einer gelben klaren Fl., aus der nach schwachem Zusatz von $n. H_2SO_4$ und Reiben mit einem Glasstab die freie Säure (gef. 39.54 % Pt, ber. 39.56) ausfällt. Tydén (*Dissert.*, 13).

	Berechnet	Tydén. Gefunden		
Pt	37.43	37.27	37.40	
S	12.30		12.36	
C	23.01			23.23
H	2.71			2.82

γ) *Kaliumsalze.* γ[1]) *Normal.* $[Pt(A_2K_2)],4H_2O$. — Man tropft unter Umrühren die Lsg. der äq. Menge K_2CO_3 in möglichst wenig W. zu der festen Säure, filtriert, läßt kristallisieren und trocknet an der Luft. — Prismatische rosettenförmig gruppierte Kristalle. Verliert bei 135° 3 Mol. H_2O (gef. 8.84 %, ber. 8.42); wird bei höherer Temp. zers. Tydén (*Dissert.*, 19).

γ[2]) *Sauer.* $[Pt(A_2HK)]$. — Man gibt zur w. Lsg. von 1 g (1 Mol.) der Säure 0.1401 g K_2CO_3 (2 Mol.) unter lebhaftem Rühren, bis die Entw. von CO_2 aufhört, läßt freiwillig verdunsten und trocknet an der Luft. — Fast farblose kleine tafelförmige Kristalle, die bei 110° nur 0.3 % H_2O verlieren. Tydén (*Dissert.*, 19). — [S. a. unter α).]

γ[1])	Berechnet	Tydén. Gefunden	γ[2])	Berechnet	Tydén. Gefunden
Pt	30.42	30.22	Pt	36.73	36.30
K	12.19	12.00	K	7.36	7.32

δ) *Natriumsalze.* δ[1]) *Normal.* $[Pt(A_2Na_2)],5H_2O$. — 1. S. unter δ[2]). — 2. Man tropft (in äq. Mengen) möglichst konz. Na_2CO_3-Lsg. unter Umrühren zur festen Säure, läßt nach dem völligem Lösen (10 Minuten) bei gewöhnlicher Temp. zur Trockne verdunsten, löst die hellgrüne glasähnliche M. in einigen Tropfen W., tropft längere Zeit Ae. und A. zu und trocknet an der Luft. — 3. Am besten gibt man die ber. Menge von festem $Na_2CO_3,10H_2O$ zur festen Säure, reibt das Gemisch mit einigen Tropfen W., läßt die nach einer Stunde erhaltene hellgelbe klare sirupdicke Lsg. noch einige Stunden stehen und trocknet an der Luft. — Nach (2) zu Drusen zusammengewachsene Prismen, bisweilen Zwillinge, nach (3) kleine Kristalle, die leicht aus W. umkrist. werden können. Verliert bei 135° 4 Mol. H_2O (gef. 11.57 %, ber. 11.75); wird bei höherer Temp. zers. Sll. in W.; so gut wie unl. in den gewöhnlichen organischen Mitteln. Ist in wss. Lsg. in drei Ionen dissoziiert, denn:

g W.	g $[Pt(A_2Na_2)]$	Gefrierpunkts-erniedrigung in °	Mol.-Gew.	ber./gef. Mol.-Gew.
19.43	0.1493	0.073	195	2.76
	0.2263	0.112	192	2.80
	0.3753	0.180	199	2.70
	0.5183	0.248	199	2.70

Aequivalentleitfähigkeit (die sich in 24 Stunden kaum ändert) für Lsgg. der Verd. v (1 auf 1 g-Aeq.) [$\varDelta_1$ für das durch Zusatz von A. und Ae. zur wss. Lsg., $\varDelta_2$ für das unmittelbar auskrist. Salz]:

v	32	64	128	256	512	1024
$\varDelta_1$	76	80.3	84.0	86.8	89.2	91.1
$\varDelta_2$	75.9	80.3	83.9	86.6	89.1	91.5

Tydén (*Dissert.*, 21).

	Berechnet	Tydén. Gefunden nach (1)		(2)	(3)
Pt	31.11	30.94	31.24	31.02	31.22
S	10.22	10.57			
Na	7.33		7.28	7.36	7.22

δ[2]) *Sauer* (?). — Konnte nicht erhalten werden. Beim Neutralisieren der Säure mit der halben ber. Menge $Na_2CO_3,10H_2O$ entsteht eine schwach gelbgrüne Lsg., aus der sich nach einigen Tagen Kristalle der Säure (gef. 39.13 u. 38.76 % Pt, ber. 39.56) und nach ihrem Absaugen aus der zur Sirupdicke verdunsteten Mutterlauge Kristalle von δ[1]) [s. dieses] abscheiden. TYDÉN (*Dissert.*, 20).

ε) *Baryumsalze.* ε[1]) *Normal.* $[Pt(A_2Ba)]$. — 1. Man versetzt die Lsg. der Säure in w. W. mit der ber. Menge (je 1 Mol.) $BaCO_3$, läßt die schwach gelbbraune Lsg., die sich nach längerer Zeit bildet, verdunsten und trocknet an der Luft. — 2. Man neutralisiert die wss. Lsg. von 1 Mol. $[Pt(AH_2)(AH)Br],H_2O$ mit 1½ Mol. $BaCO_3$, reibt, erhitzt auf dem Wasserbade, bis kein fester Rückstand mehr vorhanden ist, filtriert und läßt verdunsten. — Hellgelbe nadelförmige zu warzenähnlichen Aggregaten vereinigte Kristalle. Verliert beim Erhitzen auf 130° nur 0.86 % H_2O. Fast unl. in k., wl. in w. W., unl. in organischen Mitteln. TYDÉN (*Dissert.*, 25, 38).

ε[2]) *Sauer.* $[Pt_2(A_4H_2Ba)],5H_2O$. — Man gibt 0.2 g $BaCO_3$ (1 Mol.) zur Lsg. von 1 g der Säure (2 Mol.) in sd. W., erhitzt einige Stunden, filtriert die schwach gelbe Lsg., konz., läßt verdunsten und trocknet an der Luft. — Hellgrüne blättrige Kristalle. Wl. in k., leichter l. in w. W.; unl. in organischen Mitteln. TYDÉN (*Dissert.*, 24).

ε[1])	Berechnet	TYDÉN. Gefunden nach (1)	(2)
Pt	31.04	30.90	30.37
Ba	21.85	21.81	21.56

ε[2])	Berechnet	TYDÉN. Gefunden	
Pt	32.20		32.30
Ba	11.33		11.31
H_2O	7.43	7.51	

ζ) *Calciumsalze.* ζ[1]) *Normal.* $[Pt(A_2Ca)],4H_2O$. — Man erhitzt ein Gemenge ber. Mengen der wss. Lsg. der Säure und von pulverisiertem $CaCO_3$ 1 Stunde auf dem Wasserbade, filtriert, läßt verdunsten und trocknet an der Luft. — Hellgelbe kleine, aber besonders gut ausgebildete rechtwinklige Tafeln. Swl. in k., zll. in w. Wasser. TYDÉN (*Dissert.*, 27).

ζ[2]) *Sauer.* $[Pt_2(A_4H_2Ca)],3H_2O$. — Man gibt zur konz. w. wss. Lsg. der Säure die ber. Menge pulverisiertes $CaCO_3$, erhitzt 1 Stunde auf dem Wasserbad, konz. die schwach grüne Lsg. auf etwa die Hälfte des Vol., filtriert, läßt verdunsten und trocknet an der Luft. — Schwach grünliche kleine tafelförmige Kristalle, die bei 130° 1½ Mol. H_2O (gef. 2.50 %, ber. 2.50) verlieren. Wl. in k., leichter l. in w. W.; unl. in den gebräuchlichen organischen Mitteln. TYDÉN (*Dissert.*, 26).

ζ[1])	Berechnet	TYDÉN. Gefunden		
Pt	32.34		32.71	32.30
Ca	6.64		7.03	6.69
H_2O	11.94	11.73		

ζ[2])	Berechnet	TYDÉN. Gefunden	
Pt	36.18	36.15	
C	17.79		17.35
H	2.24		2.28
Ca	3.72	3.64	

η) *Silbersalz.* $[Pt(A_2Ag_2)]$. — 1. Läßt sich gut aus der Säure durch Fällung mit $AgNO_3$ darstellen. — 2. Man gibt einen geringen Ueberschuß einer verd. (2 %ig.) Lsg. von $AgNO_3$ zu der Lsg. des neutralen Na-Salzes, befreit (sehr schwierig) von der Mutterlauge und trocknet im Dunkeln an der Luft. — Rein weiß, feinkörnig, kristallinisch. Licht zers. unter Abscheidung von Ag. Merklich, doch unbedeutend l. in sd. W.; unl. in sämtlichen anderen Mitteln. — Gef. 27.21 % Pt, 30.20 Ag (ber. 27.60, 30.51). TYDÉN (*Dissert.*, 28).

f²) *Mono-x-dithiodiglykolatoplatosäure.* **$[Pt(S(CH_2.COOR)_2)(ROCO.CH_2.S.CH_2.COO)X] = [Pt(AR_2)(AR)X]$.** — [Hier aufgenommen und eingeordnet auf Grund der Annahme, daß die beiden S-At. der organischen Komplexe in Nebenvalenz an das Pt gebunden sind, während die beiden Hauptvalenzen des Pt durch die eine übrig bleibende COO-Gruppe und durch den negativen Rest abgesättigt sind, also nach der Formel I.

I. $(HOCO.CH_2)_2S \cdot HOCO.CH_2.S.CH_2.COO > Pt < X$

II. $HOCO.CH_2.S.CH_2.COO \cdot HOCO.CH_2.S.CH_2.COO > Pt \ldots HX$.

Nach der Anschauung von TYDÉN (*Dissert.*, 5, 6, 30) ist die Formel II., (also die Konstitution als Monoamminsalz, wo die eine Nebenvalenz durch HX, die beiden Hauptvalenzen durch 2 Mol. AH abgesättigt sind) wahrscheinlicher. [Vgl. die Angaben bei der Dichloro-Verb.]

1. *Nitrito-Verbindungen.* α) *Säure.* $[Pt(AH_2)(AH)(NO_2)]$.(?) — Konnte nicht erhalten werden. — Beim tropfenweisen Versetzen einer konz. Lsg. des Na-Salzes in einem Kältegemisch unter Umrühren mit 0.1 n. H_2SO_4 in unbedeutendem Ueberschuß tritt Geruch nach nitrosen Gasen auf. Bei stärkerem Ansäuern erhält man Kristalle von $[Pt(A_2H_2)]$. TYDÉN (*Dissert.*, 49).

β) *Natriumsalz.* $[Pt(ANa_2)(ANa)(NO_2)],6H_2O$. — Man rührt ein Gemisch von je 1 Mol. $NaNO_2$ und $[Pt(A_2Na_2)],5H_2O$ mit wenig W. 1 Stunde lang in einer kleinen Kristallisierschale, konz. die schwach gelbgrüne Lsg. nach dem Filtrieren im Vakuumexsikkator, löst die nach einigen Stunden erhaltene schwach grüngelbe glasartige M. in einigen ccm W. zu einer klaren schwach gelben Lsg., reibt eine Stunde mit einem Glasstab, saugt scharf ab, preßt mehrmals zwischen Papier und trocknet an der Luft. — U. Mk. fast farblose, schwach gelbstichige, anscheinend tafelförmige Kristalle. Licht färbt gelb. Ll. in W., unl. in den gewöhnlichen organischen Mitteln. Aequivalentleitfähigkeit Λ für Lsgg. der Verd. v (1 auf 1 g-Mol.):

v	32	64	128	256	512	1024
Λ	82.4	87.1	90.6	93.5	95.8	97.6

— Gef. 27.54% Pt, 9.51 Na, 1.87 N (ber. 27.32, 9.66, 1.96). TYDÉN (*Dissert.*, 50).

2. *Sulfito-Verbindungen.* α) *Säure.* $[(Pt(AH_2)(AH))_2(SO_3)]$.(?) — Konnte nicht erhalten werden. — Versetzt man die Lsg. des Na-Salzes in einem Kältegemisch mit einem geringen Ueberschuß von 0.1 n. H_2SO_3, so erfolgt Zers. in $[Pt(A_2H_2)]$ und SO_2. TYDÉN (*Dissert.*, 53).

β) *Kaliumsalz* (?). — Konnte nicht erhalten werden. — Neutralisiert man die Aufschwemmung von 2 g Dithiodiglykolatoplatosäure, $[Pt(A_2H_2)]$, (2 Mol.) in 4 ccm W. mit K_2CO_3, läßt einige Stunden stehen, gibt weiter K_2CO_3 (im ganzen 3 Mol.) und Kaliumpyrosulfit (1 Mol.) in kleinen Anteilen und unter Umrühren zu, so erhält man eine klare hellgrüne Fl., die, selbst nach einem halben Jahr, keine Kristalle liefert. Reibt man 1 Mol. Säure mit 2 Mol. K_2CO_3 und 1 Mol. Kaliumpyrosulfit einige Stunden zusammen, so erhält man $K_6Pt(SO_3)_4,4H_2O$ [s. dieses] und aus dem Filtrat tafelförmige schiefe Kristalle mit (nach mehrfachem Umkristallisieren und Trocknen auf Porzellan) 3.15% Pt, 30.27 K, 13.04 S (also K : Pt = 1.904 : 1). TYDÉN (*Dissert.*, 56).

γ) *Natriumsalz.* $[(Pt(ANa_2)(ANa))_2(SO_3)],10H_2O$. — 1. Man gibt zur Lsg. von (je 1 Mol.) 2 g $[Pt(A_2Na_2)],5H_2O$ in 6 ccm W. in kleinen Anteilen $Na_2SO_3,7H_2O$, schüttelt kräftig, filtriert von $Na_6Pt(SO_3)_4,4H_2O$ [s. dieses] ab, läßt langsam verdunsten und trocknet auf Thon an der Luft. — 2. Man reibt 2 g $[Pt(A_2Na_2)],5H_2O$ im Achatmörser mit 4 ccm W., gibt zur sirupdicken Lsg. festes Na_2SO_3 (1 Mol.), reibt einige Stunden, filtriert von $Na_6Pt(SO_3)_4,4H_2O$ ab, konz. im Vakuumexsikkator, rührt die glasartige M. mit einigen Tropfen W. zu einer sirupdicken Lsg. an, fügt einige Tropfen Methylalkohol zu, läßt auskristallisieren und trocknet auf unglasiertem Porzellan. — Weiße gut ausgebildete in W. ll. Tafeln. TYDÉN (*Dissert.*, 54).

	Berechnet	Tydén. Gefunden nach (1)		(2)		
Pt	28.27	27.68	28.18	27.41	28.06	27.93
Na	9.99	10.20		10.20	10.26	
S	11.61		11.60			11.45

3. *Chloro-Verbindungen.* α) *Säure.* [Pt(AH$_2$)(AH)Cl],H$_2$O. — Man kocht $^1/_2$ g Dichloro-di-thiodiglykolatoplatosäure mit 15 ccm Eisessig und trocknet an der Luft. — Grüne büschelartig angehäufte Nadeln. Die wasserfreie Verb. zers. sich bei 190^0 bis 198^0. Tydén (*Dissert.*, 30).

β) *Kaliumsalz.* [Pt(AH$_2$)(AK)Cl]. — Man reibt 1 g Dithiodiglykolatoplatosäure, [Pt(A$_2$H$_2$)] (1 Mol.), 0.9072 g KCl (6 Mol.) und 20 ccm W. zusammen, erhitzt eine Stunde auf dem Wasserbade, läßt einige Stunden stehen und trocknet an der Luft. Bei Anwendung von 1 bis 4 Mol. KCl krist. die Säure unverändert aus. Am besten wendet man 8 bis 10 Mol. KCl und möglichst wenig W. an. Dann ist die Ausbeute fast quantitativ. — Gelbgrüne schiefwinklige Platten. Tydén (*Dissert.*, 31).

α)	Berechnet	Tydén. Gefunden	
Pt	35.63	35.54	
S	11.71	11.84	
Cl	6.47	6.38	
H$_2$O	3.29		3.09

β)	Berechnet	Tydén. Gefunden	
Pt	34.37	34.42	34.33
K	6.88	6.98	
Cl	6.24		6.19

4. *Bromo-Verbindungen.* α) *Säure.* [Pt(AH$_2$)(AH)Br],H$_2$O. — 1. Man erhitzt HBr (1 Mol.) mit Dithiodiglykolatoplatosäure (1 Mol.) auf dem Wasserbad 1 Stunde lang, filtriert und läßt langsam verdunsten. — 2. Man krist. Dibromo-di-thiodiglykolatoplatosäure aus Eisessig um. — Hellgelbe mkr. Nadelbüschel. Die wasserfreie Verb. wird zwischen 152^0 und 162^0 zers. Tydén (*Dissert.*, 36, 40).

	Berechnet	Tydén. Gefunden nach (1)			(2)	
Pt	32.95		33.04		32.76	32.64
S	10.83		10.84			10.87
Br	13.49			13.60	13.70	
H$_2$O	3.04	3.11				

β) *Kaliumsalz.* [Pt(AH$_2$)(AK)Br]. — 1. Man gibt zur Lsg. von 1 g Dithiodiglykolatoplatosäure (1 Mol.) in sd. W. die konz. Lsg. von KBr (1 Mol.), konz. auf $^1/_3$ des Vol., filtriert, läßt einen Tag lang verdunsten, filtriert von weißen Nadeln der fast unveränderten Säure (gef. 36.97 u. 37.07% Pt, ber. 39.56) ab, läßt kristallisieren und trocknet an der Luft. Ausbeute 50%. — 2. Man gibt eine ziemlich konz. Lsg. von 3 Mol. KBr zu 1 Mol. festem [Pt(A$_2$H$_2$)], erhitzt im bedeckten Gefäß auf dem Wasserbade bis zum Lösen, filtriert und läßt langsam verdunsten. Ausbeute fast quantitativ. — 3. Aus 1 Mol. [Pt(A$_2$H$_2$)] und 14 Mol. KBr. — Gelbgrüne Kristallwarzen. Tydén (*Dissert.*, 37).

	Berechnet	Tydén. Gefunden nach	(1)		(2)	(3)	
Pt	31.87	31.54	31.58		31.60	31.57	
K	6.38	7.16	6.47		6.49	6.68	
Br	13.04			13.01			13.19

γ) *Baryumsalz* (?). — Konnte nicht erhalten werden. — Beim Verreiben der wss. Lsg. der Säure (1 Mol.) mit BaCO$_3$ ($^1/_2$ Mol.) bildet sich [Pt(A$_2$Ba)] [s. dieses]. Tydén (*Dissert.*, 38).

5. *Jodo-Verbindungen.* α) *Säure* (?). — Konnte nicht erhalten werden. — Beim Versetzen der wss. Lsg. von β²) mit 0.1 n. H_2SO_4 in geringem Ueberschuß erhält man ein Gemenge von Dithiodiglykolatoplatosäure, $[Pt(A_2H_2)]$, und von Dijododithiodiglykolatoplatosäure, $[Pt(AH_2)_2J_2]$, [s. diese]. Tydén (*Dissert.*, 42).

β) *Kaliumsalze.* β¹) $[Pt(AK_2)(AK)J]$. — Man löst β²) in möglichst wenig W., neutralisiert mit K_2CO_3 (je 1 Mol.), läßt einige Monate stehen, und trocknet über P_2O_5. — Rubinrote, beim bloßen Anhauchen zerfließende Kristalle. Tydén (*Dissert.*, 44).

β²) $[Pt(AH_2)(AK)J]$. — Man tropft die Lsg. von KJ (1 Mol.) in möglichst wenig W. unter Umrühren zu 1 g mit 25 ccm W. übergossener $[Pt(A_2H_2)]$ (1 Mol.), erwärmt 1 Stunde auf dem Wasserbade, läßt einige Tage stehen und trocknet an der Luft. — Brandgelbe kleine Nadeln. Fast unl. in k., etwas löslicher in w. Wasser. Tydén (*Dissert.*, 43).

β¹)	Berechnet	Tydén. Gefunden
Pt	26.54	26.38
K	8.72	8.81
J	17.25	16.77

β²)	Berechnet	Tydén. Gefunden
Pt	29.60	29.95
K	5.93	5.96

6. *Cyano-Verbindungen.* α) *Säure* (?). — Konnte nicht erhalten werden. — Beim Versetzen von $[Pt(A_2K_2)],4H_2O$ mit wss. KCN (je 1 Mol.) und Fällen der schwefelgelben Lsg. nach einigen Stunden mit etwas überschüssiger 0.1 n. H_2SO_4 erhält man allmählich einen fast farblosen amorphen hygroskopischen Nd., der 51.72 % Pt, 5.46 S, 6.57 H_2O (ber. für $[Pt(AH_2)(AH)(CN)],2H_2O$: 35.08, 11.53, 6.48), also Pt und S im Verhältnis 3.112 : 2 aufweist. Tydén (*Dissert.*, 47).

β) *Kaliumsalz* (?). — Konnte nicht erhalten werden. Tydén (*Dissert.*, 48).

7. *Rhodano-Verbindung. Säure* (?). — Konnte nicht erhalten werden. — Tropft man zu k. konz. wss. $[Pt(A_2H_2)]$ konz. KSCN (je 1 Mol.) unter lebhaftem Schütteln, so fällt ein gelber geleeartiger unl. Nd. aus, der nach dem Trocknen ein gelbes amorphes Pulver darstellt und 51.21 % Pt, 4.02 K (ber. für $[Pt(AH_2)(AH)(SCN)]$: 33.05, 6.62) enthält. Tydén (*Dissert.*, 48).

g) Dixanthogenatoplatin. **$[Pt(S.CS.OC_2H_5)_2]$.** — Von den beiden im Xanthogensäurerest vorhandenen S-At. ist jedenfalls das eine durch direkte Valenzbindung mit dem Pt verknüpft. Ramberg (I, 439, 444). — 1. Man mischt in konz. wss. Lsg. K_2PtCl_4 (4.15 g = 0.01 Mol.) mit Kaliumxanthogenat (3.20 g = 0.02 Mol.), saugt den sofort entstandenen Nd., dessen Menge allmählich zunimmt, nach 10 bis 12 Stunden ab, wäscht mit W. (Ausbeute 4 g = 90 % der ber.) und krist. aus h. Chloroform oder noch besser aus Bzl. um. Ramberg (I). — 2. Man versetzt eine auf gewöhnliche Temp. abgekühlte Lsg. von 1.76 g (= 1/200 Mol.) cis-$[Pt(NH_3)_2(NO_3)_2]$ in 20 ccm W. mit einer von 1.60 g (= 2/200 Mol.) Kaliumxanthogenat in 10 ccm W., wobei sogleich ein hellgelber, anfangs öliger, innerhalb einer Minute aber fest und orangegelb werdender Nd. entsteht, während die Fl. stark nach NH_3 riecht, läßt 1/2 Stunde stehen, saugt ab, wäscht mit W. und trocknet an der Luft. Ausbeute 1.86 g (ber. für $[Pt(S.CS.OC_2H_5)_2]$ 2.19). Aus der Mutterlauge setzt sich allmählich eine kleine Menge eines nicht näher untersuchten braunen Pulvers ab. Man zieht den orangegelben Nd. mit sd. Bzl. aus, filtriert von der ungel. zurück bleibenden bedeutenden Menge eines dunkelbraunen amorphen Prod. ab, läßt die Lsg. freiwillig verdunsten und krist. aus h. Bzl. um. Ausbeute 0.5 g. Ramberg (*Ber.* 46, (1913) 1698 [III]). — 3. Man verfährt wie nach (2), aber unter Zusatz von 9.6 ccm 1.04 n. Essigsäure (= 2/200 Mol.) zur Lsg. des cis-$[Pt(NH_3)_2(NO_3)_2]$. Ausbeute 2.10 g, die durch 24-stündiges Stehen der Mutterlauge noch etwas vermehrt wird. Beim Auskochen mit Bzl. bleiben nur 0.11 g eines braunen amorphen Pulvers ungel. Ramberg (III, 1698). — 4. Man tropft zu einer mit 5 ccm n. Essigsäure (= 1/200 Mol.) versetzten lauwarmen Lsg. von 1.50 g cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (= 1/200 Mol.) in 450 ccm W. unter Turbinieren eine Lsg. von 0.80 g Kaliumxanthogenat (= 1/200 Mol.) in 20 ccm

W. in 1/2 Stunde, saugt nach 24 Stunden ab (aus der Mutterlauge erhält man 0.70 g cis-[$Pt(NH_3)_2Cl_2$] zurück: gef. 64.73% Pt, 23.53 Cl; ber. 65.02, 23.62), wäscht, trocknet an der Luft (Ausbeute 1.04 g), kocht mit Bzl. aus, wobei nur einige cg eines braunen Pulvers ungel. bleiben, und läßt freiwillig verdunsten. RAMBERG (III, 1699). — 5. Man versetzt eine lauwarme Lsg. von 1.50 g (= 1/200 Mol.) cis-[$Pt(NH_3)_2Cl_2$] in 450 ccm W. mit 100 ccm n. Essigsäure und dann unter Rühren mit einer Lsg. von 1.60 g Kaliumxanthogenat (= 2/200 Mol.) in 20 ccm W., filtriert nach 6 Stunden [α] (Ausbeute 1.65 g, ber. 2.19 g) und dann nochmals nach dem Stehen über Nacht [β] (Ausbeute 0.12 g) und krist. aus h. Bzl. um, wobei sich (α) ohne Rückstand löste, (β) ein braunes Pulver ungel. zurückließ. RAMBERG (III, 1698). — 6. Man erwärmt Dixanthogenatodiamminplatin, [$Pt(NH_3)_2(S.CS.OC_2H_5)_2$], mit Eisessig behutsam auf dem Wasserbade unter Rühren, läßt erkalten und krist. aus Bzl. um. RAMBERG (III, 170).

Nach (1) gelbe, RAMBERG (I), nach (2) hellorangegelbe große, RAMBERG (III, 1698), platte zuweilen mehrere cm lange Prismen. Schm. bei schnellem Erhitzen bei 129° bis 130°. Unl. in W.; swl. in A. und Eisessig; sll. in Chloroform (bei 25° lösen 100 g Chloroform 32.8 g = 0.0750 Mol.); etwas weniger l. in Bzl. In Aethylenbromid (29.78 g) gef. für 0.3089, 0.5438, 0.8063 g gel. Substanz die Gefrierpunktserniedrigungen 0.299°, 0.498°, 0.723°, woraus die Mol.-Geww. 410, 433, 442 (ber. 437.1) folgen. NH_3 und Cl geben keine Additionsprodd. Einleiten von NH_3 in die Lsg. in Chloroform zers. nach einiger Zeit, wobei sich ein braunes in sämtlichen untersuchten Mitteln unl. Pulver ausscheidet, das nach dem Auskochen mit Chloroform, bis dieses nichts mehr löst, 60.90% Pt, 24.43 S, 3.33 N enthielt, also keine einfache Formel ergab. Einleiten von trocknem Cl in Chloroform- oder Eisessig-Lsg. verändert nicht. RAMBERG (I).

	Berechnet	RAMBERG. Gefunden nach (1)		(2)	(3)	(4)	(5, α)	(6)
Pt	44.57	44.75		44.68	44.55	44.57	44.60	44.66
S	29.33	29.40		29.30				29.20
C	16.47		16.67					
H	2.31		2.30					

B. Verbindungen des Typus [$PtABX_2$].

B¹. *Verbindungen mit Ammoniak.*

Bei den im folgenden beschriebenen Verbb. ist B in der Formel [$Pt(NH_3)BX_2$] Hydroxylamin, Alkylamin, Anilin, Pyridin, Aethylen, Aethylsulfin.

a) Dichloroamminhydroxylaminplatin. **[$Pt(NH_3)(NH_2OH)Cl_2$].** — Man kocht im Kolben mit Ansatzrohr cis-[$Pt(NH_3)_2(NH_2OH)_2$]Cl_2 mit so viel verd. HCl, daß es auch in der Kälte in Lsg. bleibt, und läßt erkalten. — Gelbe Kristalle. F. HOFFMANN (*Hydroxylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg* 1889, 19).

	Berechnet	HOFFMANN. Gefunden						
Pt	61.69	62.91		62.85		62.94		62.66
N	8.89		8.52		8.67		8.92	
Cl	22.48	22.56		22.84				

b) Di-x-amminaethylaminplatin. $\mathbf{[Pt(NH_3)(C_2H_5NH_2)X_2] = MX_2}$. *Trans-Verbindungen.* 1. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. — Durch Erhitzen von cis-$[Pt(NH_3)_2(C_2H_5NH_2)_2]Cl_2,{}^1/_2H_2O$. S. M. Jörgensen (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 523 [I]).

2. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2]$. — Man kocht cis-$[Pt(NH_3)_2(C_2H_5NH_2)_2]Cl_2,{}^1/_2H_2O$ mit HBr auf dem Wasserbade, bis sich allmählich ein in verd. HBr wl. Gemenge eines gelben [die Verb.] und eines rotbraunen Salzes (nur wenig, $Pt(NH_3)_2(C_2H_5NH_2)_2Br_6$ [s. dieses bei den Platiaken unbekannter Natur]) absetzt, erhitzt mit Br enthaltendem W., filtriert, läßt bei möglichstem Luftabschluß erkalten, filtriert sofort nach der Abscheidung, wäscht mit k. W. und dann mit A. und trocknet an der Luft. — Etwas matt gelbe, $^1/_2$ cm breite, farnkrautähnliche Aggregate fast rektangulärer Tafeln. Verliert nichts oder nur Spuren bei 100°. [Verss. zur Erhärtung, daß eine Verb. und nicht ein Gemenge vorliegt, im Original.] Jörgensen (I, 525).

1.	Berechnet	Jörgensen. Gefunden	2.	Berechnet	Jörgensen. Gefunden
Pt	59.45	59.45	Pt	46.76	46.54
Cl	21.63	21.71	Br	38.37	38.48

3. *Dijodo-Verbindung.* $[MJ_2]$. — Man gibt KJ zu einer h. Lsg. von $[Pt(NH_3)_2(C_2H_5NH_2)_2]Cl_2$ und trocknet bei 100°. — Gelbes Pulver — Gef. 39.44% Pt, 5.19 C, 2.29 H (ber. 38.50, 4.67, 1.94). P. T. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) No. 9, 81).

c) Dibromoammindimethylaminplatin. $\mathbf{[Pt(NH_3)((CH_3)_2NH)Br_2]}$. — 1. Man erhitzt 25 ccm 10%ige Lsg. von $[Pt(NH_3)_2((CH_3)_2NH)_2]Cl_2$, das aus $[Pt((CH_3)_2NH)_2Cl_2]$ und NH_3 erhalten ist, mit 25 ccm dest. HBr eine Stunde in sd. W. in bedeckter Flasche, läßt die stark orangegelb gewordene Fl. mit dem Wasserbade erkalten, wäscht mit k. W. an der Pumpe säurefrei und trocknet an der Luft. Ausbeute 1.95 g und aus der Mutterlauge beim Erhitzen noch 0.3 g (ber. 2.94). — 2. Man behandelt nach (1) das aus cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ und Dimethylamin dargestellte $[Pt(NH_3)_2((CH_3)_2NH)_2]Cl_2$. Ausbeute 2.3 g. — Gelbe seidenglänzende voluminöse cm-lange Nadeln. U. Mk. parallel verwachsen, daher stark gestreift, und schief abgeschnitten, nicht gut ausgebildet. Verliert bei 97° nur Spuren an Gew. Unl. in HBr enthaltendem W.; fast unl. in k. reinem W., leichter l. in h. W. mit gelber Farbe; aus letzterer Lsg. umkristallisierbar. Etwas l. in k., zll. in h. A. Wss. NH_3 gibt $[Pt(NH_3)_3((CH_3)_2NH)]Cl_2$. S. M. Jörgensen (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 381).

	Berechnet	Jörgensen. Gefunden nach (1)	
Pt	46.76	46.47	46.61
Br	38.37	38.28	38.48

d) Dijodoamminanilinplatin. $\mathbf{[Pt(NH_3)(C_6H_5NH_2)J_2]}$. — Man gibt in Lsg. KJ zu $[Pt(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)Cl]Cl$ und kocht einige Zeit. — Gelbes Pulver. Cleve (*a. a. O.*, 78; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1870**, No. 8, 886).

	Berechnet		Cleve. Gefunden	
Pt	197.88	35.23	34.63	
6C	72.00	12.18		13.32
10H	10.00	1.78		2.20

e) Di-x-amminpyridinplatin. **$[Pt(NH_3)(C_5H_5N)X_2] = MX_2$.**
1. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. α) *Trans-Verbindung.* — Nach JÖRGENSEN *Platosopyridinamminchlorid* mit der Formel $Cl.NH_3.Pt.C_5H_5N.Cl$. — 1. Man versetzt frische noch h. alkal. Lsg. von cis-$[Pt(NH_3)_2(C_5H_5N)_2]Cl_2$ mit konz. HCl in erheblichem Ueberschuß, erwärmt auf den Wasserbade unter möglichstem Luftabschluß, wäscht mit W. und A. (kann aus h. salzsaurem W. umkristallisieren) und trocknet bei 100°. JÖRGENSEN (I, 510). — 2. Man löst 15 g cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ in verd. NH_3 auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln, läßt die klare Fl. im Zug stehen, bis der Geruch nach NH_3 verschwunden ist, bringt auf 100 ccm, versetzt mit 100 ccm konz. HCl, füllt auf 300 ccm mit verd. HCl (1 : 1) auf, erhitzt im bedeckten Kolben 6 Stunden auf dem sd. Wasserbade, läßt erkalten, filtriert nach 24 Stunden von $[Pt(NH_3)(C_5H_5N)Cl_2]$ ab, erhitzt die Mutterlauge nochmals bei Luftabschluß und wäscht mit A. von 96° Tr. säurefrei. Ausbeute 11.3 g (ber. 12.8). S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 361 [II]). — Hellgelbe ziemlich große Nadeln. JÖRGENSEN (I; II). — Gef. 53.81 % Pt, 19.68 Cl (ber. 53.87, 19.61). JÖRGENSEN (I).

β) *Cis-Verbindung* (?). β[1]) *Erstes Isomeres.* [?] — Nach KLASON *α-Platopyridinamminchlorür* mit der Formel $C_5H_5N{:}Pt\cdot{}^{NH_3.Cl}_{Cl}$. — Man fügt zu der auf 10° abgekühlten Lsg. von 40 g $[Pt(NH_3)Cl_3]K$ in 600 ccm W. 1 Mol. Pyridin in 100 ccm W., pulvert das gelbe sandige Prod. (die sofort und die zuletzt erhaltene Abscheidung ist zu unrein), das sich nach 24 stündigem Verdunsten bei gewöhnlicher Temp. absetzt, schüttelt mit k. W. wiederholt aus, bis die Löslichkeit bei gewöhnlicher Temp. auf 1 T. in etwa 200 T. W. gestiegen ist, und krist. aus lauwarmem W. um, wobei das am schwersten Lösliche beseitigt wird. Ausbeute wenige g. — Gelbe Prismen. L. in 240 T. W. von gewöhnlicher Temp. HCl (75 ccm n. Säure) liefert bei 12-stündigem Erhitzen mit 1.82 g der Verb. auf 100° im zugeschm. Rohr einen aus trans-$[Pt(NH_3)(C_5H_5N)Cl_2]$ bestehenden von HCl nicht mehr angreifbaren Rückstand (0.2 g) und eine Lsg., die nach Konz. mit $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ einen Nd. gibt. Dieser Nd. ist l. in h. W. bis auf einen geringen Rückstand von $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$. Aus der Lsg. krist. ein Gemisch von etwa 2 Mol. $[Pt(NH_3)_4][Pt(NH_3)Cl_3]_2$ und 1 Mol. $[Pt(NH_3)_4][Pt(C_5H_5N)Cl_3]_2$ (gef. 62.36 % Pt). Da hierbei das Entstehen von $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ durch B. von H_2PtCl_4 aus $[Pt(NH_3)Cl_3]H$ bedingt wird, kann man annehmen, daß bei der Einw. der HCl die Verbb. $[Pt(NH_3)Cl_3]H$ und $[Pt(C_5H_5N)Cl_3]H$ zu etwa gleichen Molekülen entstehen. — Gef. 53.70 % Pt, 7.70 N (ber. 53.86, 7.74). P. KLASON (*Ark. Kem. Min.* **1**, (1904) 185; *Ber.* **37**, (1904) 1355).

β[2]) *Zweites Isomeres.* [?] — Nach KLASON *α-Platoammoniakpyridinchlorür* mit der Formel $NH_3 : Pt{:}^{C_5H_5N.Cl}_{Cl}$. — Man verfährt wie bei β[1]) mit $[Pt(C_5H_5N)Cl_3]K$ und NH_3. — Kristallisation, Löslichkeit und Verhalten gegen HCl gleichen denen von β[1]). Das nach Einw. von HCl mit $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ erhaltene Doppelsalz weist 62.22 % Pt auf. — Gef. 53.57 % Pt (ber. 53.86). KLASON (*a. a. O.*, 1356).

2. *Hydrosulfitochloro-Verbindung.* $[M(HSO_3)Cl]$. *Cis-Verbindung.* — *Bzw. Platosemipyridinamminchlorosulfit.* — Die Formel $(Cl)(C_5H_5N)(NH_3)Pt.HSO_3$ gibt die Eigenschaften der Verb. am besten wieder, da das S-At. außerordentlich fest gebunden ist. — Man leitet SO_2 in die wss. Suspension von cis-$[MCl_2]$ (allgemeine Darst.: S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 489)) unter Erwärmen auf einem sd. Wasserbade, filtriert, nachdem bis auf einen unbedeutenden gelben Rückstand Lsg. eingetreten ist, dampft vorsichtig auf dem Wasserbade ein und läßt bei gewöhnlicher Temp. stehen. Da der gelbe Rückstand viel löslicher in

Chloroform ist als die darzustellende Verb., ist es empfehlenswert, die Mutterlauge von cis-$[MCl_2]$ nach dem Behandeln mit SO_2 auf dem Wasserbade vorsichtig einzudampfen, die rückständige M. zur Entfernung mit sd. Chloroform zu behandeln und einmal aus W. umzukristallisieren. Aus der Chloroform-Lsg. lassen sich leicht intensiv gelbe glänzende Prismen erhalten, die ll. in h. W., wl. in k. W. sind und enthalten: 47.52 % Pt, 6.67 N, 27.04 C, 2.88 H (ber. für $[Pt(NH_3)(C_5H_5N)Cl_2]$: 53.86, 7.75, 16.57, 2.22; für $[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ 46.00, 6.62, 28.30, 2.37). — Farblose wasserhelle glasglänzende außerordentlich flächenreiche Kristalle, die beim weiteren Stehen der Lsg. fast in beliebiger Größe zu erhalten sind. J. Ostromisslensky u. A. Bergmann (*J. russ. phys. Ges.* **42**, (1910) 611; *Ber.* **43**, (1910) 2771). Große Polyeder: Holoedrie des monoklinen Systems. a : b : c = 0.966 : 1 : 0.712. $\beta = 91^\circ 43'$. Kombinationen von {100}, {010} {001}, {101}, {111}, {$\bar{1}$11}, {021}, {$\bar{2}$21}. Vollkommene Spaltbarkeit nach {100}. Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Symmetrieebene. [Abbildung im Original.] A. E. Fersmann (*Bull. Acad. Pétersb.* **1913**, 263); auch bei Ostromisslenski u. Bergmann. Aus der Mutterlauge öfter auch in gelben durchsichtigen Kristallen. Bisweilen wird außerdem das oben erwähnte gelbe Prod. abgeschieden. Bläht sich beim Erhitzen im Kapillarröhrchen bei 173° plötzlich unter Gelbfärbung, doch ohne zu verkohlen, auf. Sll. in W. und A.; fast unl. in Chloroform. Die wss. Lsg. reagiert auf Lackmus sauer. Sie gibt mit Brucin ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sll. Salz, das sich aus wss. A. in großen durchsichtigen Kristallen abscheidet. NaOH entwickelt beim Erwärmen Pyridin und NH_3. — Gef. 47.78 % Pt, 7.31 N, 15.15 C, 2.24 H (ber. 47.80, 6.89, 14.72, 2.23). Ostromisslensky u. Bergmann.

f) Dichloroamminaethylenplatin. $[Pt(NH_3)(C_2H_4)Cl_2]$. — Nach Zeise „*gekohlenwasserstofftes Platinchlorürammoniak*". — Wird als dargestellt erwähnt von P. Griess u. C. A. Martius (*Compt. rend.* **53**, (1861) 922; *Ann.* **120**, (1861) 326). — Man gibt NH_3 oder $(NH_4)_2CO_3$ zur Lsg. von $[Pt(C_2H_4)Cl_3]K$ oder $[Pt(C_2H_4)Cl_3]NH_4$, oder KOH zur Lsg. von $[Pt(C_2H_4)Cl_3]NH_4$, oder auch NH_3 zu $[Pt(C_2H_4)Cl_2]_2$. Man muß ziemlich konz. Lsgg. anwenden und darf nicht einen zu großen Ueberschuß des Fällungsmittels (besonders bei Anwendung von NH_3) hinzufügen. Am besten benutzt man $(NH_4)_2CO_3$. Man wäscht mit $[Pt(C_2H_4)Cl_3]NH_4$-Lsg. aus und trocknet in der Leere und dann bei Wasserbad-Temp. — Rein hellgelb. Wird allmählich, besonders an der Luft und im Licht, schwarz. Gibt beim Erhitzen ein brennbares Gas, HCl und NH_4Cl ab und hinterläßt ein Gemenge von Pt und C. Beim Erhitzen an offener Luft erfolgt zuletzt Entflammung. Wl. in W., doch leichter l. als $CaSO_4$; leichter l. in A. L. in genügend NH_3 zu einer dunkelbraunen Fl. Die wss. Lsg. scheidet beim Kochen Pt ab. KOH erzeugt Geruch nach NH_3. W. C. Zeise (*Danske Vidensk. Selsk. Skrifter* [4], *Math.-naturw. Abt.* **5**, 141; *Pogg.* **21**, (1831) 545).

	Berechnet	Zeise. Gefunden	
Pt	62.89	62.45	62.45
Cl	22.57		22.63

g) Dijodoamminaethylsulfinplatin. $[Pt(NH_3)((C_2H_5)_2S)J_2]$. α) *Trans-Verbindung.* — Aus $[Pt(NH_3)_2((C_2H_5)_2S)Cl]Cl$ und KJ. — Gef. 34.49 % Pt (ber. 35.06). P. Klason (*Ber.* **37**, (1904) 1358).

β) *Cis-Verbindung.* β^1) *Erstes Isomeres.* [?] — Hat die Formel $J.Pt.(C_2H_5)_2S.NH_3.J$. — Man versetzt die wss. Lsg. des ersten Isomeren von $[Pt(NH_3)_3((C_2H_5)_2S)]Cl_2$ mit KJ, nimmt den Nd. mit Chloroform auf, filtriert und läßt verdunsten. — Vier- oder sechsseitige wahrscheinlich trikline Tafeln. H. Löndahl (*Lunds Arsskr.* **27**, (1890/91) II, No. 3, 42). [Analyse auf S. 620.]

β²) *Zweites Isomeres.* — Hat die Formel $J.Pt.NH_3.(C_2H_5)_2S.J$. — Man behandelt in wss. Lsgg. das zweite Isomere von [$Pt(NH_3)_3((C_2H_5)_2S)]Cl_2$ mit KJ, den Nd. mit Chloroform, wobei ein Teil, cis-[$Pt(NH_3)_2J_2$] (gef. 39.59% Pt, ber. 40.37), ungel. bleibt, filtriert und läßt kristallisieren. Außer β²) enthält die Lsg. noch eine Verb. (das erste Isomere oder das dritte mögliche?). — Rhombische, optisch nicht mit α) übereinstimmende Tafeln. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 43).

β¹)	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden	
Pt	35.07	34.69	
N	2.52		3.23
S	5.76	6.05	

β²)	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden	
Pt	35.07	35.37	
N	2.52		2.99
S	5.76	6.53	
J	45.68	45.71	

B². *Verbindungen mit Aminen.*

A in der Formel [$PtABX_2$] ist: a) u. b) Hydroxylamin. — c) Alkylamin. — d) u. e) Anilin. — f) Toluidin. — g) Aethylendiamin. — h) Phenylhydrazin. — i) bis n) Pyridin. — o) u. p) Phosphorhaltige Base.

a) Oxohydroxylaminaethylaminplatin *mit Oxodihydroxylaminplatin.* **[$Pt(NH_2OH)(C_2H_5NH_2)O$]** *mit* 2[$Pt(NH_2OH)_2O$]. — S. auf S. 545 die Verb. α, 1, β).

b) Dichlorohydroxylaminpyridinplatin. **[$Pt(NH_2OH)(C_5H_5N)Cl_2$].** — 1. Man dampft die salzsaure Mutterlauge von [$Pt(NH_2OH)_2(C_5H_5N)_2]PtCl_4$ [s. dieses] ein, filtriert vom zuerst ausgeschiedenen unl. Nd. (wohl cis-[$Pt(C_5H_5N)_2Cl_2$]) ab und läßt erkalten. — 2. Man behandelt 10 g [$Pt(NH_2OH)_2(C_5H_5N)_2]PtCl_4$ etwa 1 Tag lang mit 3%ig. HCl (bis der Bodensatz gleichmäßig gelb aussieht), filtriert die h. rote Mutterlauge, entfernt den zuerst ausgeschiedenen allmählich harzig werdenden Nd. sehr bald und läßt erkalten. — Nach (1) gelbe kleine prismatische Stäbchen, nach (2) Knollen, nach dem Umkristallisieren keilförmig. Viel löslicher als [$Pt(NH_2OH)_2(C_5H_5N)_2]PtCl_4$. F. HOFFMANN (*Hydroxylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg* 1889, 26, 30).

	Berechnet	HOFFMANN. Gefunden nach (1)	(2)
Pt	51.52	51.04	50.81
C	15.91	16.16	16.48
H	2.12	2.51	2.83
N	7.43	7.93	7.07
Cl	18.78	18.84	18.95

c) Dichlorodiaethylaminaethylenplatin. **[$Pt((C_2H_5)_2NH)(C_2H_4)Cl_2$].** — Als dargestellt erwähnt von P. GRIESS u. C. A. MARTIUS (*Compt. rend.* **53**, (1861) 922; *Ann.* **120**, (1861) 326).

d) Dichloroanilinaethylenplatin. **[$Pt(C_6H_5NH_2)(C_2H_4)Cl_2$].** — Als dargestellt erwähnt von GRIESS u. MARTIUS.

e) Di-x-anilintrialkylphosphitplatin. **[$Pt(C_6H_5NH_2)(P(OC_nH_{2n+1})_3)X_2$].** e¹) *Dichloroanilintrimethylphosphitplatin.* [$Pt(C_6H_5NH_2)(P(OCH_3)_3)Cl_2$]. — Als erhalten erwähnt von D. COCHIN (*Compt. rend.* **86**, (1878) 1403; *Bull. soc. chim.* [2] **31**, (1879) 499).

e[2]) *Di-x-anilintriaethylphosphitplatin.* $[Pt(C_6H_5NH_2)(P(OC_2H_5)_3)X_2]$. 1. *Dichloro-Verbindung.* $[Pt(C_6H_5NH_2)(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]$. α) *Trans-Verbindung.* — 1. Aus der Mutterlauge der Cis-Verb. Reinigen durch Umkristallisieren aus verd. A. Die Ausbeute wächst mit der Temp. bei der Darst. (s. bei der Cis-Verb.). A. ROSENHEIM u. W. LEVY (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 35). — 2. Man gibt zu sd. alkoh. $[Pt(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]_2$ Anilin. ROSENHEIM u LEVY. — 3. Man krist. die Cis-Verb. um. ROSENHEIM u. LEVY. — 4. Man schm. die Cis-Verb. oder läßt sie längere Zeit an der Luft liegen oder reibt sie mit einem Glasstabe. ROSENHEIM u. LEVY. — 5. Aus der Lsg. von $[Pt(PCl_3)Cl_2],PtCl_2$ in A. durch Versetzen mit Anilin, Filtrieren und Ausfällen mit Wasser. [Nähere Angaben fehlen.] COCHIN. — Weiße lange seidenähnliche beständige Nadeln. Schmp. 147°. Unl. in W. und in den meisten k. organischen Mitteln. L. beim Kochen in A., Bzl. und Aethylenbromid. Das Cl ist in alkoh. Lsg. nicht ionisiert. ROSENHEIM u. LEVY.

	Berechnet	ROSENHEIM u. LEVY. Gefunden		
Pt	36.54	36.84	37.22	37.13
N	2.69	2.77	2.70	
P	5.96	6.08	5.84	
C	27.69	26.82	26.91	
H	4.23	4.39	4.45	
Cl	13.66	13.48	13.24	13.70

β) *Cis-Verbindung.* — Man gibt zur konz. in Eis gekühlten Lsg. von $[Pt(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]_2$ in A. oder Bzl. langsam Anilin, bis die Farbe von Gelb in Grünlichgelb übergegangen ist, filtriert nach Abscheidung der Kristalle, wäscht mit wenig A. und trocknet über H_2SO_4. Je niedriger die Temp. ist, desto größer ist die Ausbeute: aus 2 g $[Pt(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]_2$ in 2 ccm abs. A. und je 1 ccm Anilin in 1 ccm A. bei —12° bis +7°: 2.1 g, bei 18° bis 37°: 1.9 g, bei 50°: 1.0 g, bei 78°: 0 (ber. 2.4). — Gelbe unbeständige Kristalle. Schm. bei 108° und erstarrt dann sofort zur weißen Trans-Verb. Wird auch durch längeres Liegen an der Luft oder Reiben mit einem Glasstab weiß. Völlig unl. in W. und in den meisten organischen Mitteln. Wl. in k. A. Beim Umkristallisieren erhält man die weiße Trans-Verb. Das Cl ist in alkoh. Lsg. nicht ionisiert. ROSENHEIM u. LEVY.

	Berechnet	ROSENHEIM u. LEVY. Gefunden		
Pt	36.54	37.11	36.72	36.39
N	2.69	2.91		
P	5.96	5.16	6.43	
C	27.69	27.59	27.27	27.38
H	4.23	4.39	4.47	4.43
Cl	13.66	13.39	13.46	

2. *Dibromo-Verbindung.* $[Pt(C_6H_5NH_2)(P(OC_2H_5)_3)Br_2]$. α) *Trans-Verbindung.* — Wie die Cl-Verb. aus $[Pt(P(OC_2H_5)_3)Br_2]_2$ und Anilin. — Weiß. — Gef. 30.55 % Pt, 4.12 P, 27.80 Br (ber. 31.76, 5.04, 26.01). [Angabe, ob diese Analyse sich auf die trans- oder cis-Verb. bezieht, fehlt.] ROSENHEIM u. LEVY (*a. a. O.*, 45).

β) *Cis-Verbindung.* — Wie die Cl-Verb. aus $[Pt(P(OC_2H_5)_3)Br_2]_2$ und Anilin. — Tiefgelb. ROSENHEIM u. LEVY.

f) Di-x-toluidintrialkylphosphitplatin. **$[Pt(C_7H_9N)(P(OC_nH_{2n+1})_3)X_2]$.** f[1]) *Dichlorotoluidintrimethylphosphitplatin.* $[Pt(C_7H_9N)(P(OCH_3)_3)Cl_2]$. — Aus Toluidin und $P(OCH_3)_3$. [Weitere Angaben fehlen.] COCHIN.

f[2]) *Di-x-toluidintriaethylphosphitplatin.* $[Pt(C_7H_9N)(P(OC_2H_5)_3)X_2]$. **$Pt(C_7H_9N)(P(OC_2H_5)_3)$ = M.** 1. *Dihydroxo-Verbindung.* $[M(OH)_2]$. — Man behandelt alkoh. $[MCl_2]$ mit KOH, krist. aus sd. A. um und trocknet bei 100°. — Feine seidenglänzende in W. unl. Nadeln. M. G. SAILLARD (*Compt. rend.* **74**, (1872) 1527; *Bull. soc. chim.* [2] **18**, (1872) 254); P. SCHÜTZENBERGER mit SAILLARD (*Bull. soc. chim.* [2] **18**, (1872) 112). S. a. SCHÜTZENBERGER (*Bull. soc. chim.* [2] **17**, (1872) 530) und G. QUESNEVILLE (*Monit. scient.* [3] **6**, (1876) 667).

			SCHÜTZENBERGER mit SAILLARD.	
Pt	197	39.19	39.05	
N	14	2.78		
P	31	6.15		5.34
13C	156	30.95	29.93	
5O	80	15.88		
26H	26	5.15	4.65	
$[Pt(C_7H_9N)(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]$	504	100.00		

2. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. α) *Trans-Verbindung.* — 1. Aus alkoh. $[Pt(PCl_3)Cl_2].PtCl_2$ durch Versetzen mit Toluidin, Filtrieren und Ausfällen mit Wasser. D. COCHIN (*Compt. rend.* **86**, (1878) 1403; *Bull. soc. chim.* [2] **31**, (1879) 499). — 2. Wie die Anilin-Verb. [Weitere Angaben fehlen.] ROSENHEIM u. LEVY (*a. a. O.*, 37). — 3. Man erhitzt alkoh. $[Pt(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]_2$ mit überschüssigem krist. Toluidin, bis die Rk. aufhört und die gelbe Farbe der Fl. verschwunden ist, läßt erkalten, konz., wäscht mit HCl enthaltenden W., trocknet, wäscht mit etwas k. Ae., reinigt durch ein- oder zweimaliges Umkristallisieren aus sd. A. und trocknet bei 100°. SAILLARD (*a. a. O.*, 1526); SCHÜTZENBERGER mit SAILLARD (*a. a. O.*, 111). — Farblose ziemlich voluminöse prismatische Nadeln. Swl. in W. und Ae., l. in A., leichter in w. als in kaltem. SAILLARD; SCHÜTZENBERGER mit SAILLARD.

			SCHÜTZENBERGER mit SAILLARD.		
Pt	197	36.43	35.97		
N	14	2.59		2.56	
P	31	5.73			5.70
3O	48	8.87			
13C	156	28.83	28.80		
24H	24	4.43	4.60		
2Cl	71	13.12	12.43		
$[Pt(C_7H_9N)(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]$	541	100.00			

β) *Cis-Verbindung.* — Entsprechend der Anilin-Verb. — Wurde nicht näher untersucht. ROSENHEIM u. LEVY.

3. *Hydroxochloro-Verbindung.* $[M(OH)Cl]$. — Weiße M. [Nähere Angaben fehlen.] SCHÜTZENBERGER (*Ber.* **5**, (1872) 535).

g) Tetrachloroaethylendiamindiaethylendiplatin. **$[Pt_2(C_2H_4(NH_2)_2)(C_2H_4)_2Cl_4]$.** — Nach JÖRGENSEN *Platosemiaethylendiamin-Aethylenchlorid* mit der Formel

$$\begin{array}{c} Cl.NH_2.Pt.C_2H_4.Cl \\ C_2H_4 \\ Cl.NH_2.Pt.C_2H_4.Cl \end{array}$$

— Als dargestellt erwähnt von P. GRIESS u. C. A. MARTIUS (*Compt. rend.* **53**, (1861) 922; *Ann.* **120**, (1861) 326). — 1. Man übergießt 5 g reines gepulvertes $[Pt(C_2H_4)Cl_3]_2H_2.C_2H_4(NH_2)_2$ mit 60 ccm k. W., wobei es sich zuerst löst, doch dann fast augenblicklich einen Nd. absetzt, filtriert nach einigen Stunden, wäscht mit k. W. und trocknet an der Luft. Ausbeute 1.3 g. — 2. Man behandelt 1 g $[Pt(C_2H)_4$

$Cl_3]_2H_2.C_2H_4(NH_2)_2$ mit 12 ccm k. W., filtriert und neutralisiert mit sehr stark verd. NaOH. — 3. Man löst 1 g $[Pt(C_2H_4)Cl_3]K,H_2O$ in 10 ccm W., fällt mit 3 ccm einer Aethylendiaminhydrat Lsg. (1 : 20), wäscht mit W. und trocknet über H_2SO_4. — Gelber Nd. Verliert nach dem Trocknen an der Luft in der trocknen Leere nicht an Gew. Unl. in k. W. Aethylendiaminchlorhydrat gibt beim Kochen $[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)Cl_2]$. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 375).

	Berechnet			JÖRGENSEN. Gefunden		
			nach	(1)	(2)	(3)
2Pt	390	60.19		59.91	59.97	60.26
2N	28	4.32		4.60		
4Cl	142	21.91		21.95	21.49	21.51

h) Dichlorophenylhydrazincarboxylplatin. **$[Pt(C_6H_5.N_2H_3)(CO)Cl_2]$**. — *Phenylhydrazinkohlenoxydplatinchlorid*, $COPtCl_2,C_6H_5N_2H_3$. — Man gibt zur Lsg. von $[Pt(CO)Cl_2]_2$ in HCl eine Lsg. von Phenylhydrazin in nicht allzu überschüssiger verd. Essigsäure (von solcher Konz., daß konz. HCl kein Phenylhydrazinchlorhydrat fällt), saugt ab, wäscht mit W., reinigt gegebenenfalls durch Umkristallisieren aus Essigaether und trocknet in der Leere. — Gelbe Blätter. W. und auch A. zers. allmählich unter Dunkelbraun- und dann Schwarzfärbung. Essigsäure scheidet sofort schwarzes Pt ab. Ll. in Ae. — Gef. 48.83 % Pt, 2.18 H, 21.13 C, 17.38 Cl (ber. 48.48, 1.99, 20.92, 17.67). F. FOERSTER (*Ber.* **24**, (1891) 3764).

i) Dichloropyridinpiperidinplatin. **$[Pt(C_5H_5N)(C_5H_{11}N)Cl_2]$**. *Cis-Verbindung.* — Aus Piperidin und $[Pt(C_5H_5N)Cl_3]K$. — Hellgelbes Pulver. — Gef. 45.1 % Pt (ber. 45.3). A. WERNER u. F. FASSBENDER (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 141).

k) Di-x-pyridincarboxylplatin. **$[Pt(C_5H_5N)(CO)X_2]$**. [*Trans-Verbindungen ?*] 1. *Dichloro-Verbindung.* $[Pt(C_5H_5N)(CO)Cl_2]$. — *Bzw. Pyridinkohlenoxydplatinchlorid*, $COPtCl_2,C_5H_5N$. — 1. Man gibt Pyridin zu rohem $[Pt(CO)Cl_2]_2$ (erhalten durch Ueberleiten von Cl und CO über $PtCl_4$), wodurch man eine schön dunkelgrüne Lsg. erhält (die durch W. schnell unter Abscheidung von Pt zers. wird), gibt A. hinzu und dunstet die gelbe Lsg. ein. — 2. Man gibt zu $[Pt(CO)Cl_2]_2$ in HCl-Lsg. wss. Pyridin, bis der anfangs entstehende Nd. des Chlorhydrats der Verb. verschwunden ist und k) sich statt seiner gebildet hat, filtriert schnell, wäscht mit etwas W. und trocknet zwischen Papier. — Gelbes Harz. Zers. sich bei 100°. Sll. in den gebräuchlichen Mitteln außer W. Scheidet sich aus den Lsgg. beim Eindunsten als Oel ab, das nach einiger Zeit zu einem von Kristallen durchsetzten Harz erstarrt. Eine Trennung der Kristalle vom Harz gelang nicht. Besitzt ausgeprägt basische Eigenschaften. HCl bildet bei Ggw. von etwas A. die Verb. $[Pt(CO)Cl_3]H.C_5H_5N$. — Gef. in dem aus der Lsg. in Essigaether erhaltenen Oel 51.75 % Pt (ber. 52.25). FOERSTER (*a. a. O.*, 3752).

2. *Dibromo-Verbindung.* $[Pt(C_5H_5N)(CO)Br_2]$. — *Bzw. Pyridinkohlenoxydplatinbromid*, $COPtBr_2,C_5H_5N$. — Bei Einw. von Pyridin auf $[Pt(CO)Br_2]_2$ in HBr-Lsg. treten zuerst Kristalle von $[Pt(CO)Br_3]H.C_5H_5N$ auf, verschwinden aber auf weiteren Zusatz von wss. Pyridin wieder. Die an ihrer Stelle sich abscheidende, anfangs harzige, sehr schnell erstarrende M. löst man zur Reinigung in wenig k. Bzl. oder Essigsaether, filtriert, verdunstet, wiederholt diese Behandlung ein- bis zweimal, krist. aus A. um und trocknet in der Leere über H_2SO_4. FOERSTER (*a. a. O.*, 3759). — Gelbe Nadeln oder

Blätter. Schmp. 78° bis 79°. Sll. in Bzl., CS_2, Essigaether und w. A.; weniger leicht l. in k. A., Ae. und Ligroin. W. zers. in der Kälte wenig, beim Erhitzen schnell. Hat schwach basische Eigenschaften. Aus der alkoh. mit der äq. Menge verd. HCl versetzten Lsg. krist. nur die freie Base, nicht das Chlorhydrat aus. Kristalle von $[Pt(CO)Br_3]H.C_5H_5N$ erhält man erst auf Zusatz von überschüssiger HCl, doch nicht frei von den begleitenden Stoffen. Pyridin wirkt nach $3[Pt(CO)(C_5H_5N)Br_2] + 3C_5H_5N + H_2O = (CO.Pt.Br)_2(C_5H_5N)_2 + [Pt(C_5H_5N)_2Br_2] + 2C_5H_5N.HBr + CO_2$. — Gef. 42.05% Pt, 3.22 N, 6.22 CO, 34.66 Br (ber. 42.18, 3.03, 6.07, 34.65). FOERSTER (*a. a. O.*, 3759, 3763).

l) Dichloropyridinaethylsulfinplatin. $[Pt(C_5H_5N)((C_2H_5)_2S)Cl_2]$. α) *Trans-Verbindung.* — Nach KLASON *Platosemipyridinsemiaethylsulfinchlorür* mit der Formel $Cl.(C_2H_5)_2S.Pt.C_5H_5N.Cl$. — Man schüttelt *β²)* mit W. und 2 Mol. $AgNO_3$ bei gewöhnlicher Temp. bis zu völliger Umsetzung, filtriert, gibt NH_4Cl-Lsg. hinzu, läßt allmählich auskristallisieren und reinigt von der cis-Verb. durch einige Stunden langes Erhitzen mit n. HCl auf 100° und Waschen mit Chloroform. — Fast farblose Nadeln aus sd. A. oder Chloroform. Schm. bei 165° unter Zers. Swl. in den gewöhnlichen Mitteln. HCl greift bei 100° wenig an. P. KLASON (*Ark. Kem. Min.* **1**, (1904) 185; *Ber.* **37**, (1904) 1357).

	Berechnet	KLASON. Gefunden	
Pt	44.83	44.55	44.69
S	7.34		7.22
Cl	16.33		15.82

β) *Cis-Verbindung.* β¹) *Erstes Isomeres.* — Nach KLASON *Platosemipyridinaethylsulfinchlorür* mit der Formel $C_5H_5N:Pt{\cdot}^{(C_2H_5)_2S.Cl}_{.Cl}$. — 1. Man übergießt 50 g $[Pt((C_2H_5)_2S)Cl_2]_2$ mit etwa 400 g W., setzt 1 Mol. Pyridin hinzu, schüttelt mindestens 24 Stunden oder bis der Geruch nach Pyridin fast verschwunden ist, filtriert, trocknet den Rückstand bei gewöhnlicher Temp., zieht ihn mit Chloroform aus, läßt das Chloroform bei gewöhnlicher Temp. verdunsten und krist. mehrfach aus lauwarmem Methylalkohol um, wobei nach jedem Kristallisieren mit k. Methylalkohol gewaschen wird, bis der Schmp. auf 96° gestiegen ist. — 2. Man läßt die alkoh. Lsg. von nach (2) dargestelltem β²) bei gewöhnlicher Temp. verdunsten, krist. und wäscht mit Methylalkohol, bis der Schmp. 97° erreicht ist. — Gleicht im Aeußern sehr dem cis-$[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_2]$; ist aber viel leichter l. in A. Schm. bei 96° bis 97° und geht dabei allmählich in β²) über, indem es erstarrt und dann erst bei 160° schmilzt. KLASON (*a. a. O.*, 1356, 1358).

	Berechnet	KLASON. Gefunden	
Pt	44.83	44.67	44.66
S	7.34	7.38	7.64
Cl	16.33		16.49

β²) *Zweites Isomeres.* — Nach KLASON *Platosemiaethylsulfinpyridinchlorür* mit der Formel $(C_2H_5)_2S:Pt{\cdot}^{C_5H_5N.Cl}_{.Cl}$. [Sollte KLASON nicht $[Pt(C_5H_5N)_2((C_2H_5)_2S)_2]PtCl_4$ in Händen gehabt haben? L.]. — 1. Man löst 50 g $[Pt(C_5H_5N)Cl_2]_2$ in 600 ccm W., gibt etwas A. und dann 1 Mol. $(C_2H_5)_2S$ zu, zerreibt die allmählich am Glase gebildete körnige Kruste und laugt sie mit k. Chloroform, das etwas cis-$[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_2]$ löst, aus. — 3. Man läßt das Gemisch von 10 g cis- oder trans-$[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_2]$ in etwa 100 ccm Chloroform und von 1 Mol. Pyridin etwa 14 Tage stehen, verdunstet bei gewöhnlicher Temp., schüttelt den

Rückstand mit k. W. und reinigt. — Nach (1) gelb, kristallinisch; nach (2) weißgelbes Pulver. Schm. bei 160° ohne Zers. Wl. in den gewöhnlichen Mitteln, sodaß es nicht mit Vorteil umkrist. werden kann. n. HCl (15 ccm) liefert mit der Verb. (0.638 g) bei zwölfstündigem Erhitzen im zugeschm. Rohr auf 100° eine feste M., aus der sich mit Chloroform cis-$[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_2]$ (0.247 g) ausziehen läßt, und eine Lsg., die $[Pt(C_5H_5N)Cl_3]H$ enthält und mit $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ das Doppelsalz $[Pt(NH_3)_4][Pt(C_5H_5N)Cl_3]_2$ gibt. Klason (*a. a. O.*, 1357, 1358).

	Berechnet	Klason. Gefunden nach (1)	(2)
Pt	44.83	44.83	44.78
S	7.34	7.24	
Cl	16.33	16.66	

m) Di-x-pyridinaethylseleninplatin.

$[Pt(C_5H_5N)((C_2H_5)_2Se)X_2]=[MX_2]$. 1. *Allgemeines.* — Die Dichloro- und die Dibromo-Verb. haben wegen ihrer großen Uebereinstimmung untereinander dieselbe Konfiguration und gehören sicherlich zur β-[trans-]Reihe, da $[MCl_2]$ auch aus der wss. Lsg. von $[M(SO_4)]$, das als β-[trans-]Verb. anzusehen ist, durch KCl erhalten werden kann. $[MJ_2]$ ist zu verschieden von ihnen und ist deshalb als α-[cis-]Verb. anzusehen. — Die Darst. ist viel schwieriger als die der entsprechenden Aethylsulfin-Aethylselenin-Verbb. Sie gelang nicht aus cis-$[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_2]$ und 2 Mol. Pyridin, aus K_2PtCl_4 und den ber. Mengen Aethylselenin und Pyridin, sowie aus $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_2],PtCl_2$ und Pyridin. [Näheres im Original.] Einen gangbaren Weg zur Darst. s. unter 4. J. Petrén (*Om Platinaethylseleninföreningar, Dissert., Lund* 1898, 86, 84).

2. *Dinitrato-* und 3. *Sulfato-Verbindung.* $[M(NO_3)_2]$ und $[M(SO_4)]$. — Wurden in wss. Lsg. erhalten. Petrén (*Dissert.*, 85).

4. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. *Trans-Verbindung.* — Man gibt A. und die ber. Menge Pyridin zu fein gepulvertem $[Pt((C_2H_5)_2Se)_3Cl]Cl,PtCl_2$, erhitzt etwa 10 Stunden auf 50° bis 60°, verdunstet aus der Lsg. den A. durch gelindes Erwärmen, behandelt den gelben festen Rückstand mit Ae., wodurch er zur Hälfte als (cis-$[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_2]$) gel. wird, filtriert, löst (schwierig) in sd. Chloroform und läßt verdunsten. Die Gleichungen der Rkk. sind: 1. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_3Cl]Cl,PtCl_2 + C_5H_5N = [Pt((C_2H_5)_2Se)_3(C_5H_5N)]PtCl_4$; 2. $[Pt((C_2H_5)_2Se)_3(C_5H_5N)]PtCl_4 = [Pt(C_5H_5N)((C_2H_5)_2Se)Cl_2] + [Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_2]$. — Schwach gelbe feine Nadeln. Schmp. 159°. Unl. in W. und den gebräuchlichen k. Mitteln; wl. in sd. A. und sd. Chloroform. Petrén (*Dissert.*, 86).

			Petrén.	
Pt	195	40.46	39.36	40.04
N	14	2.90		
9C	108	22.41		
15H	15	3.11		
Se	79	16.39	15.80	
2Cl	71	14.73	15.16	14.69
$[Pt(C_5H_5N)((C_2H_5)_2Se)Cl_2]$	482	100.00		

5. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2]$. *Trans-Verbindung.* — Man gibt KBr zu wss. $[M(SO)_4)]$. — Hellgelbe Nadeln von gleichen Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen wie $[MCl_2]$. Schmp. 137°. Petrén (*Dissert.*, 87).

			Petrén.
Pt	195	34.15	33.63
N	14	2.45	
9C	108	18.91	
15H	15	2.63	
Se	79	13.84	13.28
2Br	160	28.02	27.37
$[Pt(C_5H_5N)((C_2H_5)_2Se)Br_2]$	571	100.00	

6. *Dijodo-Verbindung.* $[MJ_2]$. *Cis-Verbindung* [?]. — Aus wss. $[M(SO_4)]$ und KJ. — Rote vierseitige kleine dicke Tafeln aus Chloroform. Schmp. 143°. Unl. in Ae.; wl. in A.; zll. in k. Chloroform. Petrén.

			Petrén.	
Pt	195	29.32	28.88	29.07
N	14	2.10		
9C	108	16.24		
15H	15	2.26		
Se	79	11.88		11.42
2J	254	38.20	38.19	37.64
$[Pt(C_5H_5N)((C_2H_5)_2Se)J_2]$	665	100.00		

n) Dichloropyridintriaethylphosphitplatin. **$[Pt(C_5H_5N)(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]$.** α) *Trans-Verbindung.* — Wird ähnlich wie die Anilin-Verb. [S. 621] erhalten. — Gelb; schön krist. Eigenschaften wie bei der Anilin-Verb. A. Rosenheim u. W. Levy (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 37).

β) *Cis-Verbindung.* — Weiß. Sonst wie α). Rosenheim u. Levy.

α)	Berechnet	Rosenheim u. Levy. Gefunden
Pt	37.55	37.10
P	6.13	5.69
C	26.09	25.80
H	3.95	4.49
Cl	14.03	13.86

β)	Berechnet	Rosenheim u. Levy. Gefunden
Pt	37.55	37.55
P	6.13	6.20
C	26.09	25.70
H	3.95	4.28
Cl	14.03	13.79

o) Hydroxochlorophosphortrianilidphosphoroxyanilid-platin. **$[Pt(P(C_6H_6N)_3)(PO(C_6H_6N))(OH)Cl]$.** — Man verfährt ähnlich wie bei p). G. Quesneville (*Monit. scient.* [3] **6**, (1876) 671).

p) Hydroxochlorophosphortritoluididphosphoroxytoluidid-platin. **$[Pt(P(C_7H_8N)_3)(PO(C_7H_8N))(OH)Cl]$.** — Man gibt in Bzl.-Lsg. zu 10 g $[Pt(PCl_3)_2Cl_2]$ (1 Mol.) allmählich 22 g Toluidin (12 Mol.), verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt mit sd. A. auf, fällt mit W., wäscht mit salzsaurem W., nimmt wieder mit A. auf, fällt von neuem mit W. und trocknet. Quesneville (*a. a. O.*, 670).

o)	Berechnet	Quesneville. Gefunden	
Pt	28.3	27.1	28.0
P	8.9	8.3	
C	41.4	41.1	
N	8.0	7.5	
H	3.6	4.2	
Cl	5.1	4.9	

p)	Berechnet	Quesneville. Gefunden
Pt	26.2	26.9
P	8.2	7.7
C	44.7	44.3
N	7.4	6.9
H	4.4	4.9
Cl	4.7	4.7

B[3]. *Verbindungen ohne Ammoniak und ohne Amin.*

a) Dichloroaethylencarboxylplatin. **$[Pt(C_2H_4)(CO)Cl_2]$.** — Man leitet trocknes C_2H_4 auf etwa 95° w. $[Pt(CO)Cl_2]_2$, wobei das Gas absorbiert wird, und die M. schm., und läßt erkalten. Erhitzt man höher als 95°, so entwickelt sich HCl und hinterbleibt nach dem Aufhören der Rk. dunkles, in W. unl. und unzers. $[Pt(CO)(C_2H_3)Cl]$. — Gelb. P. SCHÜTZENBERGER mit TOMMASI (*Compt. rend.* **70**, (1870) 1288). [Analysen fehlen.]

b) Tetrachloroaethylenditriaethylphosphitdiplatin. **$[Pt_2(C_2H_4)(P(OC_2H_5)_3)_2Cl_4]$.** — [Mit der Formel $[Cl_2Pt{:}\overset{CH_2}{P(OC_2H_5)}\text{——}\overset{CH_2}{P(OC_2H_5)_3}{:}PtCl_2]$?]. — Man leitet C_2H_4 in eine Lsg. von $[Pt(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]_2$ in A., Ae. oder Bzl. und läßt nach Beendigung der Rk. verdunsten. — Hellgelbe durchsichtige ölige Fl. Schwerer als W. Wärme zers. Unl. in W. Entwickelt bei Ggw. von PCl_3 oder NH_3 Aethylen. P. SCHÜTZENBERGER mit C. FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] **18**, (1872) 103).

			SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE.		
2Pt	394	43.9		43.751	
2P	62	6.91			
6O	96	10.85			
14C	168	18.75	18.43		
34H	34	3.79	3.71		
4Cl	142	15.8			15.4
$[Pt_2(C_2H_4)(P(OC_2H_5)_3)_2Cl_4]$	896	100.00			

c) Dichlorokarboxyltriaethylphosphitplatin. **$[Pt(CO)(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]$.** — Man leitet CO in eine Lsg. von $[Pt(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]$ in wasserfreiem Ae. oder Bzl. und läßt verdunsten. — Hellgelbe durchsichtige ölige Fl. L. in A., Ae., Bzl. W. zers. zu HCl, CO_2 und $Pt.P(OC_2H_5)_3.H.Cl$, einem ambragelben dichten schleimigen Rückstande (gef. nach dem Waschen mit W. und Trocknen in der Leere 50.8% Pt, 17.47 C, 4.11 H, 9.76 und 10.36 Cl; ber. 49.50, 18.09, 4.02, 8.91). — Gef. 42.69% Pt, 14.91 Cl (ber. 42.64, 15.36). SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (*a. a. O.*, 104; s. a. *Bull. soc. chim.* [2] 17, (1872) 529).

d) Di-x-alkylsulfinalkylsulfinplatin. **$[Pt((C_mH_{2m+1})_2S)((C_nH_{2n+1})_2S)X_2]$.** d[1]) *Dichloromethylsulfinaethylsulfinplatin.* $[Pt((CH_3)_2S)((C_2H_5)_2S)Cl_2]$. — Gibt man 2 Mol. $(CH_3)_2S$ zu trans-$[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_2]$, so geht die zunächst schmierige M. außer der geringen Menge eines Oels nach ½ Stunde in Lsg. Diese wird an der Luft allmählich trübe und scheidet beim Erwärmen ein schweres Oel ab. — Nach den Erkalten fest, aber immer noch sehr weich. Schm. sehr leicht. CHR. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 354).

	Berechnet	BLOMSTRAND. Gefunden		
Pt	46.65	46.71	47.10	47.02
S	15.31			16.12

d[2]) *Di-x-aethylsulfinpropylsulfinplatin.* $[Pt((C_2H_5)_2S)((C_3H_7)_2S)X_2]$. **$Pt((C_2H_5)_2S)((C_3H_7)_2S) = M$.** d[2, a]) *Mit Normal-Propyl.* 1. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. — Man gibt 2 Mol. $(C_3H_7)_2S$ zu trans-$[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_2]$. Das Lösen

erfolgt schwieriger als bei d[1]) (in etwa 36 Stunden) und beansprucht viel mehr W. BLOMSTRAND. — 2. Behandelt man cis-$[Pt((C_3H_7)_2S)_2Cl_2]$ mit 2 Mol. $(C_2H_5)_2S$ und überläßt die Lsg. an der Luft längere Zeit sich selbst, so erhält man einen unreinen Nd. der Verb. Das zuerst abgeschiedene Prod. ist lichter gelb und deutlicher kristallinisch. (Gef. nach dem Umkristallisieren aus A. 39.41% Pt; ber. 41.14). Das zuletzt nach einigen Monaten erhaltene Prod. bildet eine halbflüssige rotgelbe M. Um sicherer ein einheitliches Prod. zu erhalten, wurde das sogleich erhaltene $[MCl_2]$ zuerst in eine Lsg. der Sulfato-Verb. übergeführt, diese einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und darauf mit KCl gefällt. Aber auch das so erhaltene $[MCl_2]$ ist nur halbfest. [Analysen fehlen.] C. RUDELIUS (*Lunds Årsskr.* [2] 22, (1886/87) No. 4, 8 [I]) bei BLOMSTRAND (*a. a. O.*, 449 [II]). — Nach (1) kaum erstarrender Sirup. — Gef. 40.94% Pt (ber. 41.14). BLOMSTRAND.

2. *Dijodo-Verbindung.* $[MJ_2]$. — Man fällt die Lsg. von $[MCl_2]$ mit KJ und krist. aus Chloroform um. — Rote prismatische Kristalle. RUDELIUS (II, 354, 499). Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 1.7270 : 1 : 4.1729. Dünne Tafeln von c{001}, nach der b-Achse verlängert, begrenzt von o{111}, und r{101}. (001) : (101) = *67° 31'; (001) : (111) = *78° 17'; (111) : (101) = 57° 55½'; (111) : (Ī01) = 112° 4'. Vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen ist a{100}; erste Mittellinie die c-Achse. Achsenwinkel in Glas etwa 81°. M. WEIBULL (*Z. Kryst.* 14, (1888) 128). Schmp. 115°. RUDELIUS.

	Berechnet	RUDELIUS. Gefunden	
Pt	29.68	29.60	29.23
J	38.66		38.53

d[2, b]) *Mit Iso-Propyl.* 1. *Dinitrito-Verbindung.* $[M(NO_2)_2]$. — 2. *Sulfato-Verbindung.* $[M(SO_4)]$. — 3. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2]$. — Wurden in krist. Zustand erhalten, aber nicht analysiert. RUDELIUS (I, 39; II, 500).

4. *Dijodo-Verbindung.* $[MJ_2]$. — Aus cis-$[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_2]$ und i-$(C_3H_7)_2S$. — Aus Chloroform in kurzen dicken Kristallen. — Gef. 29.60% Pt, 38.70 J (ber. 29.68, 38.66). RUDELIUS (I, 39; II, 500).

d[3]) *Di-x-aethylsulfin-iso-butylsulfinplatin.* $[Pt((C_2H_5)_2S)((C_4H_9)_2S)X_2]$. **$Pt((C_2H_5)_2S)((C_4H_9)_2S)$ = M.** 1. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Platosaethyl-iso-butylsulfinchlorid.* $Cl.(C_2H_5)_2S.Pt.(C_4H_9)_2S.Cl$. — α) *Allein.* — Man gibt eine alkoh. Lsg. äq. Mengen von $(C_2H_5)_2S$ und i-$(C_4H_9)_2S$ zu K_2PtCl_4, behandelt das ölige Prod. nach dem Hartwerden mit Ae., löst den Rückstand in Chloroform, fällt mit A. und läßt bei Sommerwärme kristallisieren. Ein Gemenge äq. Mengen von cis-$[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_2]$ und cis-$[Pt((C_4H_9)_2S)_2Cl_2]$ ist wahrscheinlich die orangegelbe ll. M., die bei der Darst. zuerst erhalten wird und sich bei der Behandlung mit Ae. löst, denn eine Best. des Pt ergab dieselbe Zus. wie bei diesem Salz. Doch krist. die M. zu schlecht, als daß sie näher untersucht werden konnte. — Grüngelbe vier- oder sechsseitige Tafeln. Schmp. 124°. Ag-Salze greifen leicht an: Ag_2SO_4 liefert eine hellgelbe Lsg., die zur Darst. anderer in W. unl. Salze der Reihe dienen kann. $(C_2H_5)_2S$ verändert nicht merklich. H. LÖNDAHL (*Lunds Årsskr.* 27, (1890/91) II, No. 3, 24, 25).

	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden	
Pt	38.84	38.49	38.74
S	12.75	12.88	
Cl	14.14	14.25	

β) *Mit 1 Mol. Chloroform.* — Wie α), doch bei niedriger Zimmer-Temp. — Kurze dicke schiefe charakteristische Tafeln oder Prismen. — Gef. 20.33% $CHCl_3$ (ber. 19.22). LÖNDAHL.

2. *Dijodo-Verbindung.* $[MJ_2]$. — *Bzw. Platosisobutylaethylsulfinjodid.* $J.Pt.(C_4H_9)_2S.(C_2H_5)_2S.J$. — Aus trans-$[MCl_2]$ und alkoh. KJ erhält man zwei isomere Prodd., die wohl beide der α-[cis-]Reihe angehören und durch die Formeln $J.Pt.(C_2H_5)_2S.(C_4H_9)_2S.J$ (I) und $J.Pt.(C_4H_9)_2S.(C_2H_5)_2S.J$ (II) charakterisiert werden. Wahrscheinlich ist Formel II die richtige für das in überwiegender Menge gebildete Prod. — Das Hauptprod. (diese Verb.) löst sich leicht in Chloroform und scheidet sich aus dieser Lsg. in sechsseitigen rhombischen Tafeln mit großem Achsenwinkel ab, die optisch übereinstimmen mit trans-$[Pt((C_4H_9)_2S)_2J_2]$ [also die trans-Verb.? L.]. — Gef. 27.97 % Pt (ber. 28.47). — Das in geringerer Menge gebildete Prod. würde dann die Formel I haben [cis-Verb.? L.]. Es krist. aus Chloroform (in dem es schwerer l. ist als das Haupt-Prod.) in mkr. Prismen, die eine optische Unters. nicht gestatteten und nicht analysiert wurden. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 25).

d[4]) *Dijodo-normal-propylsulfin-iso-propylsulfinplatin.* $[Pt((C_3H_7)_2S)((C_3H_7)_2S)J_2]$. — Entsprechend der Aethyl-Propyl-Verb. dargestellt. — Dünne lange prismatische, wahrscheinlich rhombische Kristalle. Schmp. 131°. — Gef. 28.57 % Pt, ber. 28.47). RUDELIUS (I, 38; II, 500).

e) Di-x-aethylsulfinaethylseleninplatin.
$[Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)X_2] = [MX_2]$. 1. *Dinitrito-Verbindung.* $[M(NO_2)_2]$. *Trans-Verbindung.* — Aus $[M(SO_4)]$ und $NaNO_2$. — Schneeweißer voluminöser Nd.; aus Chloroform-A.-Gemisch wasserklare große Kristalle mit geriffelten Flächen. Schmp. 189°. Ll. in Chloroform; fast unl. in A. und Aether. J. PETRÉN (*Om Platinaethylseleninföreningar, Dissert., Lund* 1898, 77).

2. *Dinitrato-Verbindung.* $[M(NO_3)_2]$. *Trans-Verbindung* (?). — Man fällt trans- oder cis-$[MCl_2]$ mit alkoh. $AgNO_3$ und läßt den A. verdunsten. — Gelbes halbfl. Prod., das nach einiger Zeit ziemlich gut ausgebildete Kristalle absetzt. Sehr zerfließlich. Schmp. 60° für das aus trans-, 56° für das aus cis-$[MCl_2]$ dargestellte. PETRÉN (*Dissert.*, 76).

1.	Berechnet	PETRÉN. Gefunden	
Pt	37.94	37.95	
S	6.22	6.19	
Se	15.37	15.60	
N	5.45		5.46

2.	Berechnet	PETRÉN. Gefunden	
Pt	35.72	35.89	
S	5.86	5.96	
N	5.13		4.98

3. *Sulfato-Verbindung.* $[M(SO_4)]$. *Trans-Verbindung.* — Man läßt die ber. Menge Ag_2SO_4 in wss. Lsg. bei 60° bis 70° auf trans-$[MCl_2]$ einwirken und das W. auf dem Wasserbade verdunsten. — Gelbes dickflüssiges Oel, das nach einiger Zeit im Exsikkator zu einer kristallinischen M. gesteht. Hat dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2(SO_4)]$ [S. 593]. — Gef. 37.94 % Pt, 12.48 S (ber. 37.64, 12.36). PETRÉN (*Dissert.*, 76).

4. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. α) *Allein.* α[1]) *Trans-Verbindung.* — Aus cis- oder trans-$[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_2]$ und $(C_2H_5)_2Se$, oder aus cis- oder trans-$[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_2]$ und $(C_2H_5)_2S$; auch aus $[M(NO_3)_2]$ oder $[M(SO_4)]$ und KCl. Bei sämtlichen Methoden bildet sich daneben mehr oder weniger cis-$[MCl_2]$, da trans-$[MCl_2]$ als die unbeständigere Verb. in cis-$[MCl_2]$ übergeht. — Hellgelbe kleine dünne Tafeln aus Chloroform. Monoklin. a : b : c = 0.75813 : 1 : 0.63095. β = 81°28'. c{001}, a{100} (nur ausnahmsweise), o{121}. Dünne vierseitige Tafeln nach c{001}. (100) : (001) = *81°28', (001) : (121) = *53°11', (100) : (121) = 58°45' (ber.), (121) : (1̄21) = *84°36'. Schmp. 81°. Hat sehr ähnliche Eigenschaften wie trans-$[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_2]$, ist aber viel leichter l., 1 T. in 118 T. Ae. bei ge-

wöhnlicher Temp. $AgNO_3$ oder Ag_2SO_4 führen leicht in $[M(NO_3)_2]$ oder $[M(SO_4)]$ über. KBr, KJ und 1 Mol. $AgNO_3$ liefern die entsprechenden gemischten Verbb. [s. diese]. PETRÉN (*Dissert.*, 74).

α^2) *Cis-Verbindung.* — Man gibt zu wss. K_2PtCl_4 die ber. Menge eines äq. Gemisches von $(C_2H_5)_2S$ und $(C_2H_5)_2Se$ in A. Dabei bildet sich auch eine geringe Menge trans-$[MCl_2]$. — Hochgelbe lange Prismen oder (seltener) kleine sechsseitige Tafeln. Monoklin. b{010}, r{101}, a{100}, ϱ{̄101}. Gewöhnlich prismatisch nach der b-Achse ohne ausgebildete Endflächen, bisweilen aber auch sechsseitige Tafeln nach b{010}. (100):(101) = 55°27′, (101):(̄101) = 63°55′, (̄100):(̄101 = 60°38′. Schmp. 86°. Sehr ähnlich cis-$[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_2]$; aber etwas schwerer l., besonders in Ae. (1 T. in 4.01 T. bei gewöhnlicher Temp.). $AgNO_3$ (1 Mol.), KBr oder KJ geben die entsprechenden gemischten Verbb. [s. diese]. KBr ersetzt auch im Ueberschuß nur 1 At. Cl durch Brom. PETRÉN (*Dissert.*, 68).

			PETRÉN.					
				(α^1)			(α^2)	
Pt	195	39.56	39.93	38.98	38.90	39.84	39.29	39.46
S	32	6.49		6.70	6.46			6.23
8C	96	19.47						
20H	20	4.06						
Se	79	16.02		15.42	14.99			15.70
2Cl	71	14.40		14.34	14.89			14.58
$[Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)Cl_2]$	493	100.00						

β) *Mit Platochlorid.* $[MCl_2],PtCl_2$.(?) — Entsteht beim Versetzen von wss. $[M(NO_3)_2]$ mit K_2PtCl_4 nicht, zerfällt vielmehr unmittelbar in $[Pt((C_2H_5)_2S)Cl_2]$ und $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_2],PtCl_2$. PETRÉN.

5. *Nitratochloro-Verbindung.* $[M(NO_3)Cl]$. *Cis-Verbindung.* — Aus cis- oder trans-$[MCl_2]$ und 1 Mol. $AgNO_3$. — Braune halbflüssige M. Löslichkeit wie bei $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2(NO_3)Cl]$. — Gef. 38.22% Pt, 14.86 Se, 6.97 Cl (ber. 37.54, 15.21, 6.83). PETRÉN (*Dissert.*, 71).

6. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2]$. *Cis-Verbindung.* — 1. Aus K_2PtBr_4 und einem alkoh. Gemisch äq. Mengen von $(C_2H_5)_2S$ und $(C_2H_5)_2Se$. — 2. Man fällt $[M(NO_3)_2]$, $[M(SO_4)]$ oder trans-$[MCl_2]$ mit KBr. — 3. Aus $(C_2H_5)_2S$ und $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Br_2]$. — Gelbrote sechsseitige Tafeln oder lange Prismen aus Chloroform-Lsg. Monoklin. Gleiche Ausbildung wie bei cis-$[MCl_2]$. (100):(101) = 55°22′, (101):(̄101) = 65°13′, (100):(10̄1) = 59°25′. Schmp. 102°. Viel heller in der Farbe und viel schwerer l. in Ae. als $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Br_2]$. PETRÉN (*Dissert.*, 72).

			PETRÉN.	
Pt	195	33.50	33.61	33.80
S	32	5.50	6.09	5.84
8C	96	16.50		
20H	20	3.44		
Se	79	13.57		12.91
2Br	160	27.49	27.63	27.26
$[Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)Br_2]$	582	100.00		

7. *Chlorobromo-Verbindung.* $[MClBr]$. *Cis-Verbindung.* — 1. Aus cis-$[MCl_2]$ und 1 Mol. KBr. — 2. Aus trans-$[MCl_2]$ und überschüssigem KBr. — Gelbrote dünne sechsseitige Tafeln aus Chloroform-A. Monoklin. Gleiche Ausbildung und Formen wie cis-$[MCl_2]$ (100):(101) = 55°46′, (101):(̄101) = 64°12′, (100):(10̄1) = 60°2′. Schmp. 90°. Ll. in Ae. — Gef. 36.02% Pt, 21.10 Cl + Br (ber. 36.29, 21.48). PETRÉN (*Dissert.*, 70).

8. *Dijodo-Verbindung.* $[MJ_2]$. *Cis-Verbindung.* — Aus $[M(NO_3)_2]$, $[M(SO_4)]$, $[MBr_2]$, trans- oder cis-$[MCl_2]$ und KJ. — Rote Kristalle mit sehr wechselnden Formen. Monoklin. a:b:c = 1.4776:1:0.98556. β = 89°34′.

a{100}, c{001}, r{101}, ϱ{$\bar{1}$01}, p{110}, q{001}. Gewöhnlich mehr oder weniger tafelförmig nach r{101} oder ϱ{$\bar{1}$01}, einmal auch nach a{100}. (101):($\bar{1}$01) = *67°24′, (001):(101) = 33°32′, (100):(101) = 55°54′, (100):(10$\bar{1}$) = 56°42′, (100):(110) = *55°55′, (101):(110) = 71°45′, (110):(01$\bar{1}$) = 54°39′, ($\bar{1}$0$\bar{1}$):(01$\bar{1}$) = 53°36′, (10$\bar{1}$):(110) = *72°2′, (110):(011) = 54°11′, ($\bar{1}$01):(011) = 53°47′, (001):(110) = 89°46′ (ber.), (001):(011) = 44°45′. Schmp. 117°. Petrén (*Dissert.*, 73).

			Petrén.	
Pt	195	28.85	28.89	28.69
S	32	4.73		5.15
8C	96	14.20		
20H	20	2.96		
Se	79	11.69		11.34
2J	254	37.57		37.16
$[Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)J_2]$	676	100.00		

9. *Chlorojodo-Verbindung.* [MClJ]. *Cis-Verbindung.* — Aus cis- oder trans-$[MCl_2]$ und KJ. — Rote dünne sechsseitige Tafeln. Monoklin. a : b : c = 1.4991 : 1 : 0.9891. β = 89°50′. r{101}, ϱ{$\bar{1}$01} (am besten ausgebildet), p{110} (oft fehlend). (101):($\bar{1}$01) = *67°19′, (101):(110) = *71°55′, ($\bar{1}$01):($\bar{1}$10) = *72°1′, (110):($\bar{1}$10) = 68°30′ (angenähert). Schmp. 95°. Ll. in Ae. — Gef. 33.79% Pt, 27.58 Cl + J (ber. 33.36, 27.80). Petrén (*Dissert.*, 71).

f) Dichlorophosphortrihydroxydtriaethylphospitplatin. $[Pt(P(OH_3))(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]$. — Nach Schützenberger (*Compt. rend.* 70, (1870) 1415 [I]) *Diphosphotrioxaethylchloroplatinige Säure.* — Man läßt H_2O auf $[Pt(PCl_3)(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]$ wirken und die Fl. über CaO in der Leere eindunsten. — Hellgelber Sirup. L. in W. — Gef. 12.91% C, 3.49 H (ber. 13.9, 3.48). P. Schützenberger mit C. Fontaine (*Bull. soc. chim.* [2] 18, (1872) 105).

g) Dichlorophosphortrichloridtriaethylphosphitplatin. $[Pt(PCl_3)(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]$. — Nach Schützenberger (I) *Trichlorotrioxaethyldiphosphoplatinchlorid.* — Man gibt PCl_3 (1 Mol.) zur Lsg. von $[Pt(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]$ (1 Mol.) in reinem Bzl. — Farbloses oder sehr hellgelbes festes kristallisierbares Prod. Schützenberger mit Fontaine.

h) Dichlorotrimethylphosphittriaethylphosphitplatin. $[Pt(P(OCH_3)_3)(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]$. — Aus $[Pt(PCl_3)(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]$ und Methylalkohol durch Fällen mit W. — Farblose durchsichtige schwere, nicht kristallisierbare Fl. Schützenberger mit Fontaine.

$I^{a,5}$. Monamminplato-Verbindungen.

A. Verbindungen des Typus $[PtAX_2]_2$.

[Die Konstitution vieler in diesem Abschnitt abgehandelten Verbb. bleibt fraglich. Die Verdoppelung der Komplexe, die im folgenden einheitlich durchgeführt wurde, ist für $[Pt(PCl_3)Cl_2]_2$ und $[Pt(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]_2$ [S. 641, 643] nachgewiesen und wohl für die Mehrzahl der Verbb. sehr wahrscheinlich. L.]

a) Di-x-amminplatin. **$[Pt(NH_3)X_2]_2 = [MX_2]_2$.** 1. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]_2$. — *Bzw. Platosemiamminchlorür.* Cl.Pt.NH_3.Cl. — Die Existenz der Verb. wurde vorausgesagt von C. W. Blomstrand (*Ber.* 4, (1871) 51). — Man stellt aus $[Pt(NH_3)Cl_3]K$ durch die ber. Menge H_2PtCl_6 eine Lsg. von $[Pt(NH_3)Cl_3]H$ dar, verdunstet sie bei gewöhnlicher Temp. im Luftzuge so oft, bis kein $[Pt(NH_3)Cl_3]H$ mehr vorhanden ist, und löst K_2PtCl_6 durch Schütteln mit k. W. heraus. — Gelbbraunes undeutlich kristallinisches Pulver. Bei längerem Erhitzen auf 108° (auch zusammen mit W. und Essigsäure) unverändert. Kaum l. in k. W., nicht unbedeutend l. in w. W. Aus der k. Lsg. krist. nichts aus. Die Verb. wird von W. stark hydrolysiert (die Lsg. reagiert stark sauer), sodaß die Lsg. in der Wärme nicht konz. werden kann, wohl aber bei gewöhnlicher Temp. und in der Leere. — Gef. 68.94 % Pt, 24.76 Cl (ber. 68.90, 25.09). P. Klason (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 6, 18 [I]; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 17 [II]).

2. *Dirhodano-Verbindung.* $[M(SCN)_2]_2$. — *Bzw. Platosemiamminsulfocyanat.* SCN.Pt.NH_3.SCN. — Man gibt in konz. Lsgg. zu $[Pt(NH_3)Cl_3]K$ die mol. doppelte Menge KSCN. A. Cossa (*Atti di Torino* 32; *Gazz. chim. ital.* 27, (1897) II, 11; *Z. anorg. Chem.* 14, (1897) 371).

3. *Chloromercapto-Verbindung.* $[MCl(SC_2H_5)]_2$. α) *Allein.* — *Bzw. Platosemiaethylmercaptidsemiamminchlorür.* SC_2H_5.Pt.NH_3.Cl. — Nur in Lsg. erhalten. — Man gibt zu wss. cis-$[Pt(NH_3)_2Cl(SC_2H_5)]$ 1 Mol. HCl, wobei die Lsg. allmählich neutral wird. — Kann ohne Zers. nicht zur Trockne gebracht werden und wird auch von A.-Ae. nicht ausgefällt. HCl entwickelt beim Kochen keine Spur Mercaptan. KJ gibt das unl. $[MJ(SC_2H_5)]$. Mercaptan liefert allmählich einen schleimigen gelben Nd. von wesentlich derselben Zus. wie das Rk.-Prod. von $[MCl_2]$ und 2 Mol. Mercaptan. Klason (I, 22; II, 21).

β) *Mit Platochloridmercaptid.* $[MCl(SC_2H_5)]_2,2PtCl(SC_2H_5)$. — *Bzw. Platosemiamminchlorürsemimercaptid-Platosemichlorürsemimercaptid.* SC_2H_5.Pt.NH_3.Cl,SC_2H_5.Pt.Cl. — 1. Man gibt wiederholt W. zu $[MCl(SC_2H_5)]_2$ und verdunstet zur Trockne. — 2. Man versetzt eine Lsg. von cis-$[Pt(NH_3)_2Cl(SC_2H_5)]$ mit überschüssiger HCl. — 3. Man erhitzt cis-$[Pt(NH_3)_2Cl(SC_2H_5)]$ bis zur Gewichtskonstanz. — Gelbes kristallinisches Pulver. Gibt NH_3 beim Erhitzen erst unter Zers. ab. Ll. in NH_3 bei gewöhnlicher Temp. unter Rückbildung von cis-$[Pt(NH_3)_2Cl(SC_2H_5)]$. HCl liefert bei 108° das polymere „Platosemichlorürsemimercaptid", $(PtCl(SC_2H_5))_n$. Klason (I, 22; II, 21).

		Klason.
N	2.33	2.52
Pt	65.00	64.91
Cl	11.84	11.69
S	10.67	10.46
C	8.00	7.81
H	2.16	2.24
$[Pt(NH_3)Cl(SC_2H_5)]_2,2PtCl(SC_2H_5)$	100.00	99.63

γ) *Mit der Dichloro-Verbindung* (?). $4[MCl(SC_2H_5)]_2,[MCl_2]_2$ (?). — Aus schwach alkoh. Lsg. von $[Pt(NH_3)Cl_3]NH_4,H_2O$ durch alkoh. Mercaptan-Lsg. nach ½ Minute. — Gelblicher gelatinöser Nd. L. zum größten Teil in HCl beim Kochen oder Erhitzen auf 108° zu einer sehr tiefbraunen Lsg. ohne eine Spur von Mercaptangeruch. — Die Lsg. enthält neben NH_4Cl „Platosemichlorürsemimercaptid", Cl.Pt.SC_2H_5, das nach dem Abdestillieren der HCl in der Leere durch ein A.-Ae.-Gemisch von NH_4Cl getrennt werden kann, trimolekular ist [also vielleicht den Komplex $[Pt(S(C_2H_5)_2)Cl_3]'$ enthält?. L.] und nach dem Lösen in NH_3 auf Zusatz von A. eine braungelbe amorphe, der Zus. nach mit $[Pt(NH_3)Cl(SC_2H_5)]_2$ isomere M. ausfallen läßt, deren Mol.-Gew. etwa 900 beträgt, und die demnach 3 At. Pt im Mol. enthalten muß. Klason (I, 18; II, 20).

		Klason.
S	8.43	8.47
C	6.32	6.35
Pt	64.27	63.72
N	4.61	4.05
H	2.31	2.49
Cl	14.04	14.14
$4[Pt(NH_3)Cl(SC_2H_5)]_2,[Pt(NH_3)Cl_2]_2$	99.98	99.22

4. *Jodomercapto-Verbindung.* $[MJ(SC_2H_5)]_2$. — *Bzw. Platosemiaethylmercaptidsemiamminjodür.* $SC_2H_5.Pt.NH_3.J$. — Aus der Lsg. von 3, α) durch KJ. — Gelbes kristallinisches Pulver. Bildet beim Erhitzen auf etwa 175° $PtJ(SC_2H_5)$ (gef. 50.48% Pt, 32.82 J. 8.42 S; ber. 50.91, 33.16, 8.35), das mit NH_3 wieder die Ausgangs-Verb. zurückliefert. Unl. in W. Konz. NH_3 führt schon bei gewöhnlicher Temp. in cis-$[Pt(NH_3)_2J(SC_2H_5)]$ über. HCl entwickelt keine Spur Mercaptan. — Gef. 48.70% Pt, 3.61 N, 31.42 J (ber. 48.75, 3.50, 31.75). Klason (I, 23; II, 21, 22).

5. *Pyrothiocarbonato-Verbindung.* $[M(C_2S_5)]_2$. — Läßt man $(NH_4)_2PtCl_6$, NH_3 und CS_2 aufeinander wirken, so entsteht zuerst ein vollkommen amorphes Pulver und eine kräftig rotbraune Lsg., die beim Eindunsten über KOH die Verb. abscheidet. Man trocknet 1 Stunde in der Leere über H_2SO_4. — Glänzend schwarze Kriställchen. Zll. in verd. und abs. A. mit rotstichig gelber Farbe. Wl. in W.; sll. in verd. NaOH mit schön gelbroter Farbe. NaOH liefert auf einer Silbermünze einen rotbraunen leicht abspülbaren Belag; Nitroprussidnatrium keine Reaktion. K. A. Hofmann (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 280).

		Hofmann.
Pt	49.24	49.34
N	3.53	3.29
H	0.75	1.40
C	6.06	5.68
S	40.4	39.96
$[Pt(NH_3)(C_2S_5)]_2$	99.98	99.67

b) Dihydroxohydroxylaminplatin. **$[Pt(NH_2OH)(OH)_2]_2$. (?)** — Ist vielleicht das Prod., das man bei Einw. von K_2PtCl_4, $NH_2OH.HCl$ und KOH in verd. Lsgg. aufeinander erhält. — Gef. (außer etwas Cl) 73.7 u. 74.7% Pt, 4.73 N, 2.3 H (ber. 74.4, 5.34, 1.91). F. Hoffmann (*Hydroxylaminhalt. Platinbasen, Dissert., Königsberg* **1889**, 7).

c) Dichloroaethylaminplatin. **$[Pt(C_2H_5NH_2)Cl_2]_2$. (?)** — *Bzw. Platososemiaethylaminchlorid.* — Konnte in hinlänglicher Reinheit nicht erhalten werden. A. Cossa (*Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 186).

d) Dichloropyridinplatin. **$[Pt(C_5H_5N)Cl_2]_2$. (?)** — *Bzw. Platososemipyridinchlorid.* — Wie c) rein nicht darstellbar. Cossa.

e) Dichlorothioharnstoffplatin. **$[Pt(CS(NH_2)_2)Cl_2]_2$.** — Man gibt Thioharnstoff zu einem bedeutenden Ueberschuß von K_2PtCl_4 in h. konz. Lsg. — Orangegelber Nd. von mkr. rundlichen auf polarisiertes Licht wirkenden in W. unl. Körnern. N. Kurnakoff (*J. prakt. Chem.* [2] **50**, (1894) 496; *J. russ. phys. Ges.* 25, (1893) 565; *C.-B.* 1894 I, 460).

	Berechnet	Kurnakoff. Gefunden	
Pt	57.02	55.14	55.22
S	9.36	9.30	

f) Hydroxochlorophosphortrianilidplatin. $[Pt(P(C_6H_6N)_3)(OH)Cl]_2$. — Man fällt alkoh. $[Pt(C_6H_7N)(P(C_6H_6N)_3)Cl_2]$,HCl mit W., versetzt mit überschüssigem W. und verfährt weiter wie bei g). — L. in A., unl. in Wasser. G. QUESNEVILLE (*Monit. scient.* [3] 6, (1876) 668).

	Berechnet	QUESNEVILLE. Gefunden			
Pt	35.36	34.7	35.3	36.1	35.7
P	5.5				5.2
C	38.7	38.2			39.4
N	7.5	7.1			
H	3.5	4.3			4.2
Cl	6.36	6.3			6.7

g) Hydroxochlorophosphortritoluididplatin. $[Pt(P(C_7H_8N)_3)(OH)Cl]_2$. — Man löst $[Pt(C_7H_9N)(P(C_7H_8N)_3)Cl_2]$,HCl in h. 36 grädigem A., versetzt mit überschüssigem W., filtriert, nimmt den flockigen Nd. mit W. auf, kocht lange, löst in A., fällt von neuem, wäscht, bis das Waschwasser keine Rk. auf Cl mehr gibt, und trocknet in der Leere. QUESNEVILLE (*a. a. O.*, 666).

	Berechnet	QUESNEVILLE. Gefunden		
Pt	32.9	33.3	32.3	32.57
P	5.1	4.6		4.7
C	41.2	41.7		41.2
N	7.0	6.6		6.6
H	4.1	4.67		4.3
Cl	6.0	6.2	5.67	5.66

h) Dichloroaethylenplatin. $[Pt(C_2H_4)Cl_2]_2$. — ZEISE's „*entzündliches Chlorplatin.*" Nach P. KLASON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 6, 24) *Platosemiaethylenchlorür*, Cl.Pt.C_2H_4.Cl, früher (*Ber.* 28, (1895) 1483) [s. KLASON's Theorie, S. 523] *Platosoaethylenchlorid*, $C_2H_4PtCl_2$. — Das von ZEISE erhaltene Prod. stellt diese Verb. dar und ist nicht, wie früher (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 165) angenommen wurde, $[Pt(C_2H_4)Cl_3]$H. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 376). S. a. J. VON LIEBIG (*Ann.* 9, (1834) 9; 23, (1837) 12). — 1. Man löst $PtCl_4$ in der zehnfachen Gew.-Menge A. (D. 0.823), filtriert, dampft über gelindem Feuer bis auf $^1/_6$ ab, gibt NH_4Cl zu, dampft ein, filtriert, dampft wieder vorsichtig ein, behandelt mit W., filtriert, verdampft zur Trockne, wäscht mit W. braune sll. Substanz fort, löst in einer größeren Menge W., filtriert und läßt in der Leere über KOH verdunsten. W. C. ZEISE (*De chlorido platinae et alcohole vini sese invicem permutantibus nec non de novis substantiis inde oriundis commentatio, Universitätsprogramm, Kopenhagen* 1830; *Danske Vidensk. Selsk. Förh.* 1829/30, 51; 1830/31, 78; *Pogg.* 21, (1831) 499). — 2. Vielleicht erhält man dieselbe Verb., wenn man H_2PtCl_6 mehrere Tage mit Chloroform, bis sich HCl entwickelt, kocht, die gelbliche Lsg. vom dunkelbraunen dickflüssigen Rückstande abgießt, verdunstet, den Rückstand mit Ae. aufnimmt, die Lsg. filtriert, in der Leere über NaOH verdunstet (wobei Entw. von HCl erfolgt), nochmals mit Ae. aufnimmt und aus h. Toluol umkrist. W. PRANDTL u. K. A. HOFMANN (*Ber.* 33, (1900) 2982). — 3. Man läßt $[Pt(C_2H_4)Cl_3]$H lange im Dunkeln neben $CaCl_2$ und KOH in einem mit CO_2 gefüllten Exsikkator stehen. JÖRGENSEN. — 4. Besser als Darst. (1): Man gibt zur gesättigten Lsg. von $[Pt(C_2H_4)Cl_3]NH_4$ in W. konz. $PtCl_4$-Lsg., bis kein $(NH_4)_2PtCl_6$ mehr ausfällt, filtriert schnell, verdampft langsam in der Leere, zuerst über H_2SO_4 allein, dann über H_2SO_4 und KOH, wäscht nötigenfalls Verunreinigungen von $(NH_4)_2PtCl_6$ und $[Pt(C_2H_4)Cl_3]NH_4$ mit kleinen Mengen W. fort und reinigt nötigenfalls durch nochmaliges Ausziehen mit W. und Verdunstenlassen. ZEISE (*a. a. O.*, 506). — 5. Wird

als dargestellt erwähnt von P. GRIESS u. C. A. MARTIUS (*Compt. rend.* **53**, (1861) 922; *Ann.* **120**, (1861) 326).

Nach (1) und (4) blaß citronengelb; wird, besonders am Licht, braun und dann schwarz. ZEISE (*a. a. O.*, 507). Nach (2) hellgelbe nadelförmige, gegen Licht beständige Kristalle. PRANDTL u. HOFMANN. Nach (3) braungelb, kristallinisch, nicht ganz rein. JÖRGENSEN. — Wird bei 140°, ohne zu schm., unter Schwärzung zers. PRANDTL u. HOFMANN. Trockne Dest. liefert unter mäßigem Aufbrausen viel Gas (HCl und C_2H_4). Der schwarze Rückstand verwandelt sich beim Verbrennen an der Luft in metallisches Pt, wobei er wie Kohle verglimmt. Die unzers. M. entflammt über offenem Feuer leicht. ZEISE (*a. a. O.*, 508). $(NH_4)_2CO_3$ gibt mit dem trocknen unter Entw. von CO_2 weißgelbes $[Pt(NH_3)(C_2H_4)Cl_2]$. JÖRGENSEN. — Nicht hygroskopisch. ZEISE; PRANDTL u. HOFMANN. Zwl. in Wasser. ZEISE (*a. a. O.*, 507). Wl. in k. W., ll. in k. Lsg. von NH_4Cl (1 : 15) mit gelber Farbe. JÖRGENSEN. Wl. in A., außer bei Ggw. von freier Säure, wie in der rohen Fl. der Darst., in der es in weit größerer Menge gel. enthalten ist, als es in A. allein möglich wäre. ZEISE (*a. a. O.*, 507). — Die wss. Lsg. wird beim Erhitzen, wenigstens im Anfange des Kochens, schnell trübe unter schneller Abscheidung fast des sämtlichen Pt, entwickelt entzündliches Gas (wohl C_2H_4) und läßt eine stark nach HCl riechende Fl. dest. Diese Zers. erfolgt auch freiwillig oder bei mäßiger Wärme, sodaß die Lsg. in einigen Tagen (am Licht anscheinend beschleunigt) durch Ablagerung einer braunen schleimigen M. fast farblos wird. Bei starkem Gehalt an HCl wird die Lsg. auch beim Sieden nicht zers. KOH und MgO fällen. [Näheres im Original.] $AgNO_3$ gibt einen reichlichen Nd. Die davon abfiltrierte Fl. zers. sich schnell unter Abscheidung des sämtlichen Pt. Das Filtrat davon gibt mit $AgNO_3$ nochmals eine Fällung von AgCl. [Weitere Einzelheiten im Original.] ZEISE (*a. a. O.*, 508, 509). — Die Zus. der Verb. folgt aus der Analyse von $[Pt(C_2H_4)Cl_3]K$ [s. dieses]. ZEISE (*a. a. O.*, 535). Gef. (nach (2)) 66.49 % Pt, 8.10 C, 1.45 H, 23.93 Cl (ber. 66.32, 8.17, 1.37, 24.14). PRANDTL u. HOFMANN.

i) **Di-x-carboxylplatin.** $[Pt(CO)X_2]_2 = [MX_2]_2$. 1. *Allgemeines.* — Der Atomkomplex PtCO kann als zusammengesetztes zweiwertiges Radikal in zahlreiche Verbb. der verschiedensten Art übergeführt werden. Das Radikal verhält sich in diesen Verbb. durchaus wie ein dem Pt ähnliches Metall. Das Kohlenoxydplatin konnte nicht isoliert werden. F. MYLIUS u. F. FOERSTER (*Ber.* **24**, (1891) 2441).

2. *Oxo-Verbindung.* $[Pt(CO)O]_2$.(?) — *Bzw. Kohlenoxydplatinoxyd.* COPtO. (?) — Das Bestehen der Verb., die durch unmittelbare Einw. von Alkalihydroxyd auf $[Pt(CO)Cl_2]_2$ oder dessen Lsg. in HCl nicht erhalten werden kann (dabei wird nur metallisches Pt gefällt), läßt sich folgendermaßen nachweisen: Gießt man die Lsg. von $[Pt(CO)Cl_2]_2$ in HCl in eine mit Essigsäure angesäuerte Lsg. von $NaC_2H_3O_2$ oder $(NH_4)C_2H_3O_2$, so färbt sich die Mischung violett und setzt nach wenigen Sekunden blauschwarze Flocken ab, die nach dem Filtrieren (das Filtrat ist farblos) und Auswaschen mit verd. Essigsäure und zuletzt mit wenig W. frei von Cl sind. Beim Zusammenbringen mit wenig KCN-Lsg. erhält man unter starker Entw. von CO eine dunkelgrüne, bei weiterem KCN-Zusatz in Rot umschlagende und dann bald verblassende Färbung, wobei gewöhnlich etwas metallisches Pt, das in dem Nd. enthalten war, ungelöst zurückbleibt. Die Möglichkeit der Isolierung der Verb. in reinem Zustand bleibt fraglich. Die Ndd. enthalten um so mehr Pt als Metall beigemengt, je länger das Waschen mit W. dauert; beim Erwärmen mit W. erfolgt völlige Zers. Die bei der B. der Verb. auftretenden Rkk. sind wohl $[Pt(CO)Cl_2] + 2NaC_2H_3O_2 = [Pt(CO)(C_2H_3O_2)_2] + 2NaCl$ und $[Pt(CO)(C_2H_3O_2)_2] + H_2O = [Pt(CO)O] + 2C_2H_4O_2$. Das noch feuchte Prod. gibt bei Berührung mit HCl wiederum die gelbe Lsg. von $[Pt(CO)Cl_2]_2$. Beim Trocknen in der Leere bleibt der Nd. kohlenoxydhaltig, auch verträgt er schwaches Erwärmen, verpufft aber bei 300° bis 400° schwach unter B. von Pt und CO_2. Wahrscheinlich beruht also die schon von SCHÜTZENBERGER festgestellte Zers. von $[MCl_2]_2$ durch W. in Pt, HCl und CO_2 auf der B. des vorliegenden unbeständigen Oxyds als Zwischenprod. MYLIUS u. FOERSTER (*a. a. O.*, 2440).

3. *Sulfo-Verbindung.* $[Pt(CO)S]_2$. *α) Allein.* — *Bzw. Kohlenoxydplatinsulfid.* COPtS. — Man gibt H_2S zur Lsg. von $[MCl_2]_2$ in HCl. — Braunschwarzer Nd. Ziemlich leicht zersetzbar. Mit W. auswaschbar. Gibt schon beim Trocknen in der Leere den größten Teil des CO ab und läßt ein große Mengen PtS_2 enthaltendes Prod. zurück. Das getrocknete verpufft beim Erwärmen auf 300° bis 400° schwach unter Feuererscheinung und B. von Pt, CO_2, S und SO_2, nicht aber reinem COS. Beim Ueberleiten von H tritt zwischen 100° und 200° H_2S und CO auf, während bei höherer Temp. Verpuffung erfolgt. Unl. in den gebräuchlichen Mitteln. HNO_3 zers. leicht unter Entw. von CO_2 und Stickstoffoxyden. L. in Königswasser. Konz. H_2SO_4 bildet (unter andern Gasen) SO_2. H_2S liefert eine Sulfosäure, deren H durch Metalle ersetzbar ist. [Siehe β).] Wl. in $(NH_4)_2S$. KCN-Lsg. entwickelt mit dem feuchten reichlich CO. MYLIUS u. FOERSTER (*a. a. O.*, 2438).

			MYLIUS u. FOERSTER.	
Pt	194.8	76.45	76.45	76.45
CO	28	10.99	12.7	12.3
S	32	12.56	11.3	10.7
[Pt(CO)S]	254.8	100.00		

Die Analyse wurde durch Feststellung des Verhältnisses CO : S unter Annahme des ber. Pt-Gehalts ausgeführt. MYLIUS u. FOERSTER.

β) Mit 2 Mol. H_2S. — *Bzw. Schwefelwasserstoff-Kohlenoxydplatinsulfid.* H_2COPtS_2. — Man trägt $[MJ_2]_2$ in kleinen Anteilen in Na_2S-Lsg. ein und fällt aus der erhaltenen dunkelgelben Lsg. mit HCl die Verb., die eine Sulfosäure darstellt, in der der H durch Metalle ersetzbar ist. — Braungelbe an $Fe(OH)_3$ erinnernde Flocken. Sehr unbeständig. Verliert beim Trocknen in der Leere nach dem Auswaschen mit W. H_2S und geht in $[Pt(CO)S]_2$ über. — Gef. 8.1% CO. MYLIUS u. FOERSTER (*a. a. O.*, 2439).

4. *Dichloro-Verbindung.* $[Pt(CO)Cl_2]_2$. — Nach P. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **70**, (1870) 1134 [I]; *Bull. soc. chim.* [2] **14**, (1870) [II]) und nach W. PULLINGER (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 598; *Ber.* **24**, (1891) 2293) *Carbonylchloroplatinit.* Nach SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **70**, (1870) 1287) *Platosocarbonylchlorid.* Nach MYLIUS u. FOERSTER (*a. a. O.*, 2426) *Kohlenoxydplatinchlorid.* Nach P. KLASON (*J. prakt. Chem.* [2] **67**, (1903) 23) *Platosemikohlenoxydchlorür* mit der Formel Cl.Pt.CO.Cl. S. a. A. J. FERREIRA DA SILVA (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 835). — 1. Man erhitzt das durch Einw. von CO auf $PtCl_2$ erhaltene Gemenge von $(PtCl_2)_2(CO)_3$ und $[Pt(CO)_2Cl_2]$ [s. das letztere] in einem langsamen Strome von trocknem CO_2 auf 250° bis 260°. SCHÜTZENBERGER (I; II; *Bull. soc. chim.* [2] **10**, (1866) 188; *Compt. rend.* **66**, 666, 747; *Ann. Chim. Phys.* [4] **15**, 100; **21**, 350; *J. B.* **1868**, 174, 277; **1870**, 381; *J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 144). Konnte mit Phosgen an Stelle von Cl und CO bei 235° nicht erhalten werden. Die Verflüchtigung einer bestimmten Menge Pt braucht mehr Zeit, als man nach SCHÜTZENBERGER vermuten sollte. MYLIUS u. FOERSTER. — Goldgelbe lange Nadeln, SCHÜTZENBERGER, von ausgesprochen basischem Charakter. MYLIUS u. FOERSTER. Schmp. 194°, SCHÜTZENBERGER, 195°. Verhält sich gegen Feuchtigkeit und Reagentien wie $[Pt(CO)_2Cl_2]$ [s. dieses]. PULLINGER. Sublimiert bei 240° in trocknem CO_2. Nimmt bei 250° CO auf und geht in $(PtCl_2)_2(CO)_3$ über. Wird bei 300° bis 400° in $COCl_2$ und Pt zers. W. zers. sofort in HCl, CO_2 und Pt. Doch ist die Gleichung der Rk. verwickelter als $[Pt(CO)Cl_2] + H_2O = CO_2 + Pt + 2HCl$, da etwa 26% des Pt gel. bleiben und nur zum kleinsten Teil durch H_2S gefällt werden können. SCHÜTZENBERGER. Ll. in konz. HCl zu einer citronengelben Fl., in der wohl $[Pt(CO)Cl_3]H$ enthalten ist. MYLIUS u. FOERSTER. A. zers. unter Abscheidung von Pt und wahrscheinlich unter B. von Chlorkohlensäureaether. CCl_4 löst in der Hitze und setzt die Verb. beim Erkalten in Nadeln ab. SCHÜTZENBERGER. — Beim

schnellen Verdampfen der HCl-Lsg. zur Trockne verflüchtigt sich mit freiem HCl zugleich der gebundene Anteil, und es bleiben unter geringer Platinabscheidung gelbe Nadeln der Verb. (gef. 23.97, ber. 24.16) zurück. Beim langsamen Verdampfen (auf dem Wasserbade), selbst bei wiederholtem HCl-Zusatz, völlige Zers. zu Pt. Die Lsg. bleibt unzers., wenn die anwesende HCl eine höhere Konz. besitzt. Bei Verd. mit W. ist zwar zunächst eine Veränderung nicht wahrnehmbar. Wenn aber die hydrolytische Zers. einen bestimmten Grad erreicht hat, wird die Lsg. tief braunschwarz und scheidet nach einiger Zeit den größten Teil des Pt in dichten Flocken aus, während ein sehr kleiner Teil der Verb. noch unverändert in der Fl. enthalten ist. Außer der Säure-Konz. hängt das Gleichgewicht der Lsg. auch von der Temp. und dem Gehalt an gel. Verb. ab. Bei Zugabe von überschüssigem Alkalihydroxyd ist die Zers. nach $[Pt(CO)Cl_2] + H_2O = Pt + CO_2 + 2HCl$ vollständig. Das ausgeschiedene leicht mit W. auswaschbare Platinschwarz enthält eine Spur Cl. Die HCl-Lsg. reduziert kräftig, fällt die Metalle aus den Lsgg. von $AgNO_3$, $AuCl_3$, $HgCl_2$ und HgCl und wird durch $SnCl_2$ stark gelbrot, durch konz. H_2SO_4 und Furfurol prachtvoll purpurrot gefärbt. In der HCl-Lsg. ist der H der in ihr enthaltenen Verb. $[Pt(CO)Cl_3]H$ durch metallische Radikale ersetzbar, doch sind die entstehenden gelben kristallisierbaren Verbb. mit NH_4, K, Na, Zn usw. so ll. und werden durch W. so leicht zers., daß sie nur schwierig isolierbar sind. Mylius u. Foerster (*a. a. O.*, 2428). HSCN und KSCN liefern in der HCl-Lsg. einen schwefelgelben amorphen, bei 100° nicht zersetzlichen, gegen W. beständigen, im Ueberschuß des Fällungsmittels ll., in den gewöhnlichen Mitteln unl. Nd. mit 65.1 bis 67.7% Pt, 12.1 bis 12.3 S, 5.2 N, 2.4 Chlor. Mylius u. Foerster (*a. a. O.*, 2436). $K_3Fe(CN)_6$ und $K_4Fe(CN)_6$ geben amorphe unl. CO enthaltende Niederschläge. Mylius u. Foerster (*a. a. O.*, 2438). — Gef. 66.2% Pt, 4.34 C (ber. 66.67, 4.04). Schützenberger.

5. *Dibromo-Verbindung.* $[Pt(CO)Br_2]_2$. — Nach Pullinger *Kohlenoxydbromplatinit*. Nach Mylius u. Foerster *Kohlenoxydplatinbromid*. — 1. Man leitet [Apparatur im Original] langsam trocknes CO über im Schiffchen im Verbrennungsrohr befindliches $PtBr_2$, erhitzt dabei allmählich auf 180° und schm., wenn die dunkelrote Fl. nur noch geringe Flüchtigkeit zeigt, das Sublimat von gelben und weißen Kristallen und einem ziegelroten Pulver im Paraffinbad unter weiterem Durchleiten von CO 1 Stunde lang. W. Pullinger (*a. a. O.*, 603; 2295; *Proc. Chem. Soc.* 7, (1891) 111). — 2. Man verdampft HCl-Lsg. von $[MCl_2]_2$ in einem Strom von HBr oder unter wiederholter Zugabe von HBr-Lsg. auf dem Wasserbade zur Trockne, krist. aus h. Bzl. um und trocknet in der Leere. Mylius u. Foerster (*a. a. O.*, 2432). — Rote, Pullinger, orangerote, Mylius u. Foerster, Nadeln. Schm. bei 177.7° (Mittel aus 4 Bestt.), Pullinger, 181° bis 182° unter unwesentlicher Zers. Mylius u. Foerster. Gegen Feuchtigkeit viel weniger empfindlich als $[MCl_2]_2$; kann lange an der Luft liegen, ohne sich dunkel zu färben. Geht beim Schmelzen in CO_2 unter Verlust von CO anscheinend in $PtBr_2$ über. Gibt mit Na_2CO_3 eine dunkelblaue Schmelze. In W. zunächst l. zu einer roten Fl., die aber sehr bald einen schwarzen in HBr l. Nd. abscheidet. Pullinger. W. und A. zers. augenblicklich unter Abscheidung von Pt, CO_2 und HBr. Mylius u. Foerster. L. in abs. A. ohne Abscheidung mit braunroter Farbe. Pullinger. Ziemlich ll. in Bzl., unl. in Ligroin, l. in CCl_4. Sll. in HBr. Die Lsg. gibt mit Bromiden anorganischer und organischer Basen Doppelsalze. [Vgl. das Pyridinsalz.] Das in der Lsg. befindliche $[Pt(CO)Br_3]H$ konnte nicht isoliert werden. Mylius u. Foerster.

		nach Pullinger. (1)		Mylius u. Foerster. (2)		
Pt	50.90	50.44	50.33	51.04		
CO	7.31	8.06	8.67			7.04
Br	41.79	41.50	41.03		41.72	
$[Pt(CO)Br_2]_2$	100.00	100.00	100.03			

6. *Dijodo-Verbindung.* $[Pt(CO)J_2]_2$. — Man versetzt die HCl-Lsg. von $[MCl_2]$ (aus einer Lsg. von $[MBr_2]_2$ in HBr erhält man keinen Nd.) mit verd. HJ, wäscht mit W. aus, löst den Nd., der ziegelrot. amorph und unl. in W., A. und Bzl. ist, sich mit Alkalihydroxyd schwarz färbt, mit KCN-Lsg. CO entwickelt und 54.2% Pt enthält, in HJ, dampft die Lsg. auf dem Wasserbade zur Trockne und behandelt mit h. Bzl. Oder man dampft das rohe Gemisch der CO enthaltenden Chloride mit konz. HJ direkt ein und löst in Bzl. Man filtriert, läßt erkalten und trocknet in der Leere. — Rote stabförmige Kristalle mit violettem Oberflächenschimmer. Kaum flüchtig. Schm. unter teilweiser Zers. bei 140° bis 150° und gibt schon bei wenig höherer Temp. J-Dämpfe ab. An der Luft beständig und nicht hygroskopisch. W. zers. ziemlich träge zu jodhaltigen dunklen (nicht weiter untersuchten) Ndd. Alkalihydroxyde setzen Pt in Freiheit, KCN-Lsg. CO. Ll. in Bzl. und in Ae. Die alkoh. Lsg. trübt sich beim Erwärmen unter Abscheidung von PtJ_2 und dann von Pt. HJ und l. Jodide liefern, entsprechend dem Verhalten der Cl- und Br-Verb., zahlreiche teils l., teils unl. Doppelsalze. [Siehe $[Pt(CO)J_3]K$.] Trimethylaminjodhydrat gibt $[Pt(CO)J_3]H.(CH_3)_3N$ [siehe dieses]. Mylius u. Foerster (*a. a. O.*, 2434).

			Mylius u. Foerster.		
Pt	194.8	40.85	41.23		
CO	28	5.87		5.53	
J_2	254	53.28			53.26
$[Pt(CO)J_2]$	476.8	100.00			

7. *Cyano-Verbindung.* $[Pt(CO)(CN)_2]_2$.(?) — Befindet sich sicherlich unter den Zwischen-Prodd. der Einw. von HCN auf $[MCl_2]_2$: Beim Einträufeln von HCN-Lsg. in HCl-Lsg. von $[MCl_2]_2$ entsteht ein dunkler flockiger Nd., der nach dem Filtrieren und Waschen mit W. in NaOH [wohl KOH, s. unten, gemeint] mit prächtig grüner Farbe l. ist. Die grüne Farbe wird beim Erwärmen häufig purpurrot. Dabei entweicht CO; die Mischung wird allmählich farblos und liefert Kristalle von $K_2Pt(CN)_4$. Mylius u. Foerster (*a. a. O.*, 2436).

8. *Chlorovinyl-Verbindung.* $[Pt(CO)Cl(C_2H_3)]_2$.(?) — Wird bei der Darst. von $[Pt(C_2H_4)(CO)Cl_2]$ [s. dieses] gebildet, wenn man höher als auf 95° erhitzt. — Dunkel, unl. in Wasser. P. Schützenberger mit Tommasi (*Compt. rend.* **70**, (1870) 1288; *Ber.* **3**, (1870) 678).

k) Dichloromesityloxydplatin. $\mathbf{[Pt(C_6H_{10}O)Cl_2]_2}$. — Nach Zeise *Acechlorplatin.* — Mol.-Gew. (in Phenol) 340 (statt 364) [?]. W. Prandtl u. K. A. Hofmann (*Ber.* **33**, (1900) 2982). — Bildet sich neben andern Prodd. bei der Einw. von Aceton auf $PtCl_4$. [Näheres im Original.] W. C. Zeise (*Danske Vidensk. Selsk. Afh.* [4] **8**, (1841) 171; *Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1838**, 2; **1839**, 11; *Pogg.* **45**, (1838) 332; **47**, (1839) 478; *Pogg. Ergänz.* **1**, (1842) 155, 312; *Ann.* **33**, (1840) 34). — 1. Man versetzt trocknes $PtCl_4$ mit so viel Aceton, daß eine breiartige M. entsteht, läßt in gut verschlossener Flasche 40 Stunden stehen, trennt die schwarzbraun und krümlich-kristallinisch gewordene M. auf dem Filter von dem noch fl. Teile und wäscht sie wiederholt mit kleinen Mengen Aceton, wobei sich ein schwarzbrauner Körper löst und der Rückstand gelb wird. Das Filtrat gibt nach 24stündigem Stehen weitere Ausbeute an der Verb.; auch hier ist mit Aceton zu waschen. Den Rest der in der Mutterlauge und den Waschwässern enthaltenen Verb. gewinnt man, indem man das meiste Aceton abdest., den dicken Sirup abgießt und mit Aceton nachspült, die M. langsam in der Leere über H_2SO_4 und KOH verdunsten läßt, pulvert und mit Aceton wäscht. Das so erhaltene Prod. löst man, um es von einem noch beigemengten,

in säurefreiem Aceton unl. Körper zu reinigen, in w. Aceton und filtriert in eine verschließbare weithalsige Flasche. Aus der Mutterlauge kann man weitere Mengen der Verb., wie eben beschrieben, erhalten, kann aber auch die heiß filtrierte Lsg. in Aceton gleich bis fast zur Trockne verdampfen und dann den Rückstand durch Waschen mit W. von dem braun färbenden verunreinigenden Körper befreien. Ausbeute auf 100 T. $PtCl_4$ 20 T. der Verb. ZEISE. — 2. Man läßt die Lsg. von H_2PtCl_6 in Mesityloxyd mehrere Tage über NaOH in der Leere stehen, bis sie zu einem Kristallbrei erstarrt, wäscht diesen mit einer Mischung von Ae. und Aceton, bis er hellgelb geworden ist, und krist. aus sd. Aceton um. PRANDTL u. HOFMANN.

Gelbe kleine, ZEISE, hellgelbe nadelförmige, PRANDTL u. HOFMANN, Kristalle. Geruchlos, von zusammenziehendem Geschmack. — Verliert nach dem Trocknen an der Luft bei 180° nichts an Gew. Bei 195° noch unzers.; bei 200° bis 203° unter Schwärzung Entw. eines säuerlich stechenden Geruchs; bei 215° beginnende, bei 240° sehr starke Entw. eines Gemenges von HCl, brennbarem Gase und einer Spur CO_2; bis 300° geht mit dem Gase ein sich zu einer braunen Fl. verdichtender Dampf über, und es bleibt ein schwarzer Rückstand, der beim Glühen 60.36 % PtC_2 liefert. ZEISE. Bei 170° zers. PRANDTL u. HOFMANN. — Swl. in W. mit gelber Farbe, die durch Zers. allmählich, beim Erhitzen schnell, in Braun übergeht. ZEISE. L. in k. W. Die Lsg. zers. sich beim Stehen, besonders beim Erwärmen, unter Trübung und Braunfärbung. PRANDTL u. HOFMANN. Wl. in k. KOH mit brauner Farbe (infolge beginnender Zers.). ZEISE. Ll. in NaOH mit gelber Farbe. Die Lsg. wird beim Kochen tief dunkelbraun und scheidet schwarzbraune Flocken ab, bleibt aber nach Zusatz von NH_3 beim Kochen unverändert, ebenso wie die Lsg. in reinem NH_3. PRANDTL u. HOFMANN. In wenig wss. NH_3 teilweise l. zu einer erst gelben, dann rotbraunen alkal. nach Aceton riechenden Fl., beim Kochen völlig l. unter teilweiser Zers. L. selbst in konz. HCl erst beim Erwärmen, ohne jede Veränderung. Swl. in Ae.; leichter l., besonders beim Erwärmen, in A., aus dem es beim Abkühlen wieder unverändert krist.; viel leichter l. in Aceton, doch löst 1 T. kaum über $^1/_{30}$ T. der Verb. bei gewöhnlicher und nur etwas mehr bei höherer Temp. — Trocknes NH_3 fällt aus der Lsg. in Aceton ein hellgelbes Pulver, das sich bei längerem Durchleiten des NH_3 wieder zu einer braungelben klaren Fl. löst, die bei der Dest. nacheinander Aceton mit NH_3, ein farbloses mit W. milchig werdendes Destillat, eine gelbliche und zuletzt eine braungelbe dicke Fl. abgibt, während der honiggelbe dickflüssige Rückstand beim Erkalten rotbraune Körner von „*Acechlorplatin-Ammoniak*" [Formel und Analysen fehlen] absetzt, das nach dem Ausziehen der rotbraunen sirupartigen Mutterlauge mit Ae. und Aceton zurückbleibt. Das „Acechlorplatin-Ammoniak" erhält man auch durch Leiten von trocknem NH_3 über fein gepulvertes trocknes $[Pt(C_6H_{10}O)Cl_2]$, das dabei seine Farbe nicht verändert, und durch Lösen von $[Pt(C_6H_{10}O)Cl_2]$ in ammoniakalischem A., Filtrieren, Fällen durch Schütteln mit viel Ae., Filtrieren und Trocknen in der Leere als hellgelbes, nur an den Kanten braungelbes klebriges Prod. [Angaben über das Verhalten im Original.] Die gelbe Lsg. der Verb. in Aceton überzieht P sogleich schwarz, färbt sich nach einander dunkelbraun und schwarzbraun und entfärbt sich dann unter Absetzen eines rotbraunen Schlamms. Sie überzieht Cu in 6 Stunden, bei Ggw. von HCl sofort, mit einer schwarzen Schicht; liefert mit Hg zunächst ein Amalgam und läßt nach längerem Stehen ein schwarzes Pulver fallen, wobei das Hg wieder dünnflüssiger wird; gibt mit einem Gemisch von wss. $AgNO_3$ und Aceton sogleich unter bleibender Trübung der Fl. einen gelben, dann schwarzbraun werdenden Nd. ZEISE. [Zahlreiche weitere Angaben im Original.]

				Zeise.			Prandtl u. Hofmann
Pt	53.56	53.23	53.59	53.94			53.84
C	19.80				19.63	19.22	19.77
H	2.77				2.86	2.94	3.00
O	4.38						
Cl	19.49	19.10					19.56
$[Pt(C_6H_{10}O)Cl_2]_2$	100.00						

l) Di-x-aethylsulfinplatin. **$[Pt((C_2H_5)_2S)X_2]_2 = [MX_2]_2$.** 1. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]_2$. — *Bzw. Aethylsulfinplatochlorür* oder *Platosemichlorürsemiaethylsulfinchlorür*, $Cl.Pt.(C_2H_5)_2S.Cl$. — Man digeriert bei etwa 30° trans- oder cis-$[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_2]$ mit K_2PtCl_4-Lsg. — Gelbes Pulver. Unl. in W. L. in HCl bei 108°. Die Lsg. enthält wahrscheinlich $[Pt((C_2H_5)_2S)Cl_3]H$. Uebergießt man mit Chloroform und unterwirft der Einw. von $(C_2H_5)_2S$, so löst es sich allmählich unter Entw. von HCl zu $[MCl(SC_2H_5)]_2$. P. Klason (*Ber.* 28, (1895) 1499 [I]; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 19 [II]; *Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 6, 21 [III]).

2. *Chloroaethylmercapto-Verbindung.* $[MCl(SC_2H_5)]_2$. — *Bzw. Platosemiaethylmercaptidsemiaethylsulfinchlorür.* $(C_2H_5)_2S.Pt.SC_2H_5.Cl$. [Gemeint ist wohl $SC_2H_5.Pt.(C_2H_5)_2S.Cl$.] — Man gibt $(C_2H_5)_2S$ in Chloroform-Lsg. von $[MCl_2]_2$, läßt bei gewöhnlicher Temp. stehen, bis das Chloroform verdunstet ist, löst in Chloroform und krist. durch Zusatz von A. vorsichtig aus. — Gelbe Kristalle. Klason (I, 1498; II, 20; III, 21). Rhombisch bipyramidal. a:b:c = 0.901:1:1.352. Dicke Tafeln nach c mit o{111}. (111):(001) = 63° 40½'; (111):(1$\bar{1}$1) = 73° 43'; (111):($\bar{1}$11) = 83° 31'. Hamberg bei Klason (I). S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* 1906, I, 284). Schmp. 124°. Das geschm. ist lange fl. haltbar. Sll. in Chloroform und CS_2; einigermaßen l. in sd. A.; wl. in k. A. Ein zweckmäßiges Kristallisationsmittel für die Verb. ist Aldehyd-A. Ist nach dem Lösen in $(C_2H_5)_2S$ beim Schütteln mit großen Mengen von w. W. l.; aus der Lsg. krist. beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temp. die Verb. wieder aus. Br in ber. Menge in Chloroform-Verd. liefert mit der Lsg. in Chloroform $[Pt((C_2H_5)_2S)ClBr_2(C_2H_5S)]$ [s. dieses bei den Monamminplatinisalzen]. NH_3 bildet beim Einleiten in die Lsg. cis-$[Pt(NH_3)_2Cl(SC_2H_5)]$ [s. dieses] in unreiner Form. KBr oder KJ scheidet aus der alkoh. Lsg. die Br- oder J-Verb. in schönen Kristallen ab. — Gef. 50.86% Pt, 16.33 S, 18.54 C, 4.12 H (ber. 51.12, 16.77, 18.87, 3.93). Klason (I, 1498).

3. *Dithiophenyl-Verbindung.* $[M(SC_6H_5)_2]_2$. — *Bzw. Aethylsulfidplatothiophenyl.* $C_4H_{10}SPt(SC_6H_5)_2$. — Aus Phenylsulfhydrat und $[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_2]$ (trans- oder cis-) in alkoh. Lsg. — Nd. von mkr. Nadeln. L. in A. Kann ohne Verlust von etwa 3 bis 4% $(C_2H_5)_2S$ (das langsam fortgeht, bis nur etwa 8 bis 9% zurückbleiben) nicht getrocknet werden und wird dabei teilweise unl. in A. Bei 108° geht das gesamte $(C_2H_5)_2S$ fort, und es hinterbleibt Platosothiophenyl. Klason (I, 1497).

m) Di-x-phosphortrihydroxydplatin. **$[Pt(P(OH)_3)X_2]_2 = [MX_2]_2$.** 1. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]_2$. — Nach Schützenberger (*Compt. rend.* 70, (1870) 1414 [I]) *Phosphochloroplatinige Säure.* Ist vielleicht Orthophosphorsäure, in der $PtCl_2$ ein At. O ersetzt. [Näheres im Original.] W. Gibbs (*Am. Chem. J.* 8, (1886) 289). — Man löst $[Pt(PCl_3)Cl_2]_2$ in W. und verdunstet in der Leere neben H_2SO_4 und CaO. Die Zers. erfolgt nach $[Pt(PCl_3)Cl_2] + 3H_2O = 3HCl + [Pt(P(OH)_3)Cl_2]$. — Orangegelbe prismatische sehr zerfließliche Kristalle von saurem und metallischem Geschmack. Dreibasisch. Alkalisalze sind nicht darstellbar, weil die Lsg. sich beim Neutralisieren mit Alkalihydroxyden oder -karbonaten sogleich

schwärzt und mit A. dann einen schwarzen flockigen chlorfreien Nd. gibt. Bleiacetat (normales und basisches) fällt einen gelben Nd., $AgNO_3$ einen weißen von nicht völlig konstanter Zus. P. SCHÜTZENBERGER mit C. FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] **17**, (1872) 493 [II]).

2. *Chlorophosphito-Verbindungen* (?). α) $[MCl(OPO)]_2$. — Beim Erhitzen von β) auf etwa 150°. — Hellgelbes nicht zerfließliches Pulver. L. in W. $AgNO_3$ gibt eine weiße Fällung. P. SCHÜTZENBERGER mit C. FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] **18**, (1872) 154 [III]).

1.			SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE.
Pt	198	56.28	55.27
P	31	8.85	8.94
3O	48	13.71	
3H	3	0.85	
2Cl	71	20.28	20.00
[MCl]	351	100.00	

2 α)			SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE.
Pt	198	52.31	52.50
3H	3	0.79	
Cl	35.5	9.38	9.46
2P	62	16.38	16.85
5O	80	21.14	
[MCl(OPO)]	378.5	100.00	

β) $[MCl(OP(OH)_2)]_2$. — Bei Einw. von W. auf $[Pt(PCl_3)_2Cl_2]$ statt $[Pt(P(OH)_3)_2Cl_2]$, wenn die Temp. höher ist. — Farblos, kristallinisch. Weniger zerfließlich als $[Pt(P(OH)_3)_2Cl_2]$. Erhitzen auf 150° führt in $[MCl(OPO)]_2$ über. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (III, 154).

	Berechnet	SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE. Gefunden			
Pt	49.81			48.08	50.18
Cl	8.97	9.16	9.42		
P	15.67			15.86	14.8

n) **Di-x-phosphortrihalogenidplatin.** $\mathbf{[Pt(PX_3)X_2]_2}$.

n[1]) *Dichlorophosphortrichloridplatin.* $[Pt(PCl_3)Cl_2]_2$. α) *Allein.* — Nach SCHÜTZENBERGER (I) *Trichlorophosphoplatinchlorid.* — Ist bimolekular, A. ROSENHEIM u. W. LOEWENSTAMM (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 394), und hat daher wohl die Formel:

$$\begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\!>\!Pt\!<\!\begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\!>\!Pt\!<\!\begin{matrix}PCl_3 \\ PCl_3\end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}Cl \\ Cl_3P\end{matrix}\!>\!Pt\!<\!\begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\!>\!Pt\!<\!\begin{matrix}PCl_3 \\ Cl\end{matrix}.$$

A. WERNER (*Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 2. Aufl., Braunschweig* **1909**, 52). — E. BAUDRIMONT (*Compt. rend.* **55**, (1862) 363; *Ann. Chim. Phys.* [4] **2**, 47; *J. B.* **1861**, 114; *J. prakt. Chem.* **88**, (1863) 79; *Thèse*), der durch Einw. von PCl_5 auf Platinschwamm $[Pt(PCl_5)_2Cl_4]$ [s. dieses] erhalten haben will, hatte keine bestimmte Verb. in Händen. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (II, 483). — 1. Man erhitzt in einem langhalsigen Kolben 1 At. in h. Luft getrocknetes schwammiges Pt mit 1 Mol. reinem, von PCl_3 und $POCl_3$ durch trockne Luft bei 110° befreitem, PCl_5 auf 250°. Die Rk. geht schnell von statten unter B. eines rotbraunen Körpers, der zu einem das Glas nicht benetzenden Oele schmilzt. SCHÜTZENBERGER mit TOMMASI (*Compt. rend.* **70**, (1870) 1289); SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (II, 487); G. QUESNEVILLE (*Monit. scient.* [3] **6**, (1876) 660). Um die letzten Spuren des PCl_5 zur Absorption zu bringen, ist halbstündiges Erhitzen unter Umschütteln nötig. Hierbei entsteht kein Destillat [vgl. $[Pt(PCl_5)_2Cl_4]$] und wird kein Cl frei. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE. Bei Anwendung von völlig reinem Platinschwamm (durch Glühen von $(NH_4)_2PtCl_6$) wird das gesamte Pt ohne jeden Rest angegriffen. Die Rk. erfolgt umso schneller, je leichter der Schwamm ist. QUESNEVILLE. Man gießt von wenig unangegriffenem Pt in eine Platinschale ab, erhitzt die rotbraune spröde strahlige Kristallmasse im trocknen Luftstrom auf etwa 200°, wobei sich wieder etwas Platinpulver abscheidet und krist. aus h. Bzl. um. SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE. — 2. Man überschichtet reinen Platinmohr in einem engen langen, unten geschlossenen Rohr aus schwer schmelzbarem Glase mit PCl_5, erhitzt auf dem Sandbad auf etwa 250°, wobei die Rk. unter Schmelzen

und geringer Entw. von Cl eintritt, läßt erkalten, zieht die rotbraune M. mit trocknem Bzl. aus und läßt die rotgelbe Lsg. kristallisieren. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*a. a. O.*, 395). — 3. Man erhitzt 1 Mol. $PtCl_2$ mit 1 Mol. PCl_3 im Einschlußrohr mehrere Stunden auf 130°. Konnte durch Einw. von PCl_3 in Lösungsmitteln auf $PtCl_2$ nicht erhalten werden. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. S. a. SCHÜTZENBERGER mit TOMMASI. — 4. Durch Einw. von PCl_3 in der Kälte auf $[Pt(CO)Cl_2]_2$. SCHÜTZENBERGER mit TOMMASI.

Nach (1) kastanienbraune Nadeln, SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (II, 487), mit sämtlichen von SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE angegebenen Eigenschaften. Nach (3) Kristalle an den Wänden des erkalteten Rohrs. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. Schm. gegen 170° unter beginnender Zers. Werden 400 g im Porzellantiegel geschm., so erhält man durch teilweises Erstarrenlassen und Abgießen des nicht Erstarrten eine Kristallkruste mit Nadeln von 3 bis 5 mm Länge. Bei vorsichtigem Erhitzen entweicht PCl_3, während $PtCl_2$ zurückbleibt; bei schnellem entwickelt sich PCl_5, dessen Dämpfe etwas $[Pt(PCl_3)Cl_2]_2$ mit fortreißen, und Pt bleibt zurück. — Reichlich l. in h. Bzl., SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE, QUESNEVILLE, und Toluol, auch in CCl_4 und reinem Chloroform; krist. daraus beim Erkalten unverändert. Ueber $CaCl_2$ getrocknetes Handelschloroform greift unter Entw. von HCl an; wird das Chloroform aber zuvor mit PCl_3, dann mit W. behandelt und neben $CaCl_2$ getrocknet, so löst es einfach. — Zerfließt an feuchter Luft und entwickelt HCl-Dämpfe. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE. W. löst schnell zu HCl und $[Pt(P(OH)_3)Cl_2]_2$, SCHÜTZENBERGER mit TOMMASI, SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE, zu einer gelben Lsg., aus der durch $AgNO_3$ nur $^3/_5$ des Cl gefällt werden. SCHÜTZENBERGER mit TOMMASI. Alkohole wirken entsprechend unter B. von HCl und Aethern von $[Pt(P(OH)_3)Cl_2]_2$. Essigsäure liefert Chloracetyl und $[Pt(P(OH)_3)Cl_2]_2$. Cl verwandelt in gelinder Wärme in $[Pt(PCl_3)Cl_4]_2$ [s. dieses]. Trocknes NH_3 gibt beim Einleiten in die Bzl.-Lsg. einen weißen, in W. l. Körper. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE. Ueber die Einw. von Methylamin und Aethylamin s. QUESNEVILLE (*a. a. O.*, 668).

		SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE.				ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM.		
		nach	(1)				(2)	
Pt	48.32	49.2	48.1	47.7	48.85	48.47		
P	7.70				7.45		7.68	
Cl	43.97		43.03	44.1				43.22
$[Pt(PCl_3)Cl_2]_2$	99.99							

β) *Mit Platochlorid.* $[Pt(PCl_3)Cl_2]_2,2PtCl_2$.(?) — Konnte nicht erhalten werden und existiert auch nicht. A. ROSENHEIM u. W. LEVY (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 46). [Jedoch ging D. COCHIN (*Compt. rend.* 86, (1878) 1402; *Bull. soc. chim.* [2] **31**, (1879) 498) bei seiner Darst. der Verb. von $[Pt(PCl_3)_2Cl_2]$, ROSENHEIM aber irrtümlicherweise (doch in der Meinung, die Verss. COCHIN's zu wiederholen) von $[Pt(PCl_3)Cl_2]_2$ aus. L.]. — Man gibt äq. Mengen von trocknem $PtCl_2$ zu geschm. $[Pt(PCl_3)Cl_2]_2$, wobei sich die M. unter beträchtlicher Steigerung der Temp. verdickt und gegen Ende der Rk. fast fest wird. — L. in A. unter B. von $[Pt(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]_2,2PtCl_2$, dessen tiefrote Lsg. mit W. oder Ae. keinen Nd. gibt, mit Anilin, Toluidin und andern ähnlichen Stoffen aber reagiert, indem das Gemenge beim Erhitzen auf dem Wasserbad $[Pt(C_6H_5NH_2)_2Cl_2]$ oder $[Pt(C_7H_9N)_2Cl_2]$ in Kristallen abscheidet. Die von diesen Kristallen befreite Fl. gibt auf Zusatz von W. reichliche kristallinische Ndd. von $[Pt(C_6H_5NH_2)_2(P(OC_2H_5)_3)Cl]Cl$ oder $[Pt(C_7H_9N)_2(P(OC_2H_5)_3)Cl]Cl$, die schon von SCHÜTZENBERGER erhalten wurden. COCHIN.

n[2]) *Dibromophosphortribromidplatin.* $[Pt(PBr_3)Br_2]_2$. — 1. Man erwärmt im kurzen Rohr aus dickem schwer schmelzbarem Glase äquimol. Mengen von Pt und PBr_3 $^1/_2$ Stunde auf 200°, läßt das unveränderte Pt in der rotbraunen oder auch dunkleren Schmelze möglichst sich absetzen und gießt noch fl. ab.

— 2. Man erhitzt $PtBr_2$ und PBr_3 in äquimol. Mengen im Schießrohr 3 Stunden auf 200°. So weniger rein als nach (1). — Nach (2) rotbraune, in der unveränderten M. des $PtBr_2$ eingebettete Kristalle. Unl. in Bzl., Toluol, Xylol, CCl_4. — Gef. (nach (1)) 31.21 % Pt, 4.54 P, 61.90 Br (ber. 31.16, 4.95, 63.89). ROSENHEIM u. LEVY (*a. a. O.*, 42).

o) Di-x-trialkylphosphitplatin. $[Pt(P(OC_nH_{2n+1})_3)X_2]_2$.
o[1]) *Dichlorotrimethylphosphitplatin.* $[Pt(P(OCH_3)_3)Cl_2]_2$. — *„Éther méthylphosphoplatineux."* — Man läßt $[Pt(PCl_3)Cl_2]_2$ auf reinen abs. Methylalkohol wirken, verdunstet die Fl. in der Leere über H_2SO_4 und CaO und reinigt durch wiederholtes Umkristallisieren aus A. oder durch Lösen in Bzl. — Orangegelbe feine Nadeln. Wärme schm. und zers. Wl. in W.; l. in HCl enthaltendem W., A., Ae. und Bzl. P. SCHÜTZENBERGER mit C. FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] 18, (1872) 101 [III]).

			SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE.		
Pt	197	50.25		50.3	
P	31	7.90		7.36	
3O	48	12.27			
3C	36	9.18	9.18		
9H	9	2.29	2.56		
2Cl	71	18.11			18.36
$[Pt(P(OCH_3)_3)Cl_2]$	392	100.00			

o[2]) *Di-x-triaethylphosphitplatin.* $[Pt(P(OC_2H_5)_3)X_2]_2$. **$Pt(P(OC_2H_5)_3) = M$.**
1. *Dihydroxo-Verbindung.* $[M(OH)_2]_2$. — Als *Trioxaethylphosphoplatinhydroxyd* erwähnt [nähere Angaben fehlen] von SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 70, (1870) 1414).

2. *Dinitrato-Verbindung.* $[M(NO_3)_2]_2$. (?) — Nach SCHÜTZENBERGER *Trioxaethylphosphoplatinnitrat.* — Man fällt eine alkohol. Lsg. von $[MCl_2]_2$ mit $AgNO_3$, filtriert und verdunstet in der Leere. Das erste Mol. Cl wird dabei sofort gefällt, wobei wahrscheinlich $[M(NO_3)Cl]_2$ gebildet wird, das zweite erst beim Konz. der Fl., wobei aber gleichzeitig etwas Ag niedergeschlagen wird. — Rotgelber dicker, in dünnen Schichten durchsichtiger unkristallisierbarer Sirup. Wärme zers. leicht. Unl. in W.; l. in Alkohol. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (III, 103).

			SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE.			
Pt	197	40.45			41.1	41.70
P	31	6.36				
6C	72	14.78		15.60		
15H	15	3.08		3.74		
2N	28	5.75	5.7			
9O	144	29.57				
$[Pt(P(OC_2H_5)_3)(NO_3)_2]$	487	100.00				

3. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]_2$. *α) Allein.* — Nach SCHÜTZENBERGER *Trioxaethylphosphoplatinchlorid.* Nach SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE *„Éther éthylphosphoplatineux"*. — Ist, wie die Bestt. des Mol.-Gew. [s. unten] ergeben, bimolekular. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*Z. anorg. Chem.* 37, (1903) 399). — Man behandelt $[Pt(PCl_3)Cl_2]_2$ (1 Mol.) mit abs. A. (3 Mol.) und isoliert aus der unter Erwärmung und Entw. von HCl erhaltenen Lsg. die Verb., indem man entweder mit W. verd., dann vorsichtig mit Na_2CO_3 neutralisiert und durch Kristallisation aus A. reinigt, oder die alkoh. Lsg. unter einer Glocke über CaO und H_2SO_4 verdunsten läßt, die Kristalle mit W. wäscht und aus A. umkrist. Besonders rein, wenn man dann trocknet und aus reinem Bzl. umkrist. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (III, 101). Ebenso erhalten von ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. — Gelbe sehr voluminöse, SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE, tiefgelbe große, ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM, anorthische, häufig auf einer der Flächen Anzeichen einer Pyramide

aufweisende Prismen. Schm. bei 83°. Bei etwa 180° unter Gas-Entw. (hauptsächlich Aethylchlorid, Aethylen und HCl) zers., wobei die M. zuletzt breiig wird, und in den gasförmigen Prodd. „formène“ und CO enthalten sind, während der Rückstand aus glasiger Phosphorsäure und an P gebundenem Pt [Pt_2PC (?), SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] **17**, (1872) 386 [II])] besteht. Diese Zers. verläuft nach $[Pt(P(OC_2H_5)_3)Cl_2] = C_2H_5Cl + Pt.OP(OC_2H_5)_2.Cl$ und $Pt.OP(OC_2H_5)_2.Cl = HCl + 2C_2H_4 + HPO_3 + Pt$. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (III, 101). — Beim Erhitzen von 11 g der Verb. mit 16 g PCl_5 im Oelbad (so sollte versucht werden, die Verb. $[Pt(P(C_2H_4Cl)_3)Cl_2]_2$ darzustellen) schm. das Gemenge bei 40° zu einer dunkelroten Fl., entwickelt Aethylchlorid und hinterläßt endlich eine braune feste M., die durch Erhitzen mit PCl_3 beim nachfolgenden Erkalten $[Pt(PCl_3)_2Cl_2]_2$ liefert. E. POMEY (*Compt. rend.* **92**, (1881) 794; *Bull. soc. chim.* [2] **35**, (1881) 420). — Aus der Lsg. in NH_3 erhält man durch Verdampfen in der Leere $[Pt(NH_3)_2(P(OC_2H_5)_3)Cl]Cl$ [s. dieses]. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (II, 386; III, 101). L. in A., SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (III, 101), Bzl. Sdp.-Erhöhungen und Schmp.-Erniedrigungen darin ergeben die Mol.-Geww. 918, 1074, 934 und 793, 826 (ber. 431.8). ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. $AgNO_3$ gibt mit der alkoh. Lsg. einen Nd. von AgCl, wobei zuerst nur die Hälfte des Cl unter B. von $[M(NO_3)Cl]_2$, dann die andere Hälfte unter B. von $[M(NO_3)_2]_2$ gefällt wird. [Näheres s. bei den beiden Verbb.] SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (II, 101).

			SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE.	ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM.
Pt	197	45.39	44.9	44.93
P	31	7.40	7.19	7.33
3O	48	10.60		
6C	72	16.81	17.3	
15H	15	3.45	3.57	
2Cl	71	16.35	15.74	16.46
$[Pt(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]$	434	100.00		

β) *Mit Platochlorid.* $[MCl_2]_2,2PtCl_2$. — Ist in der tiefroten Lsg. von $[Pt(PCl_3)Cl_2]_2$, $2PtCl_2$ [s. dieses] in A. enthalten. D. COCHIN (*Compt. rend.* **86**, (1878) 1402; *Bull. soc. chim.* [2] **31**, (1879) 498).

4. *Nitratochloro-Verbindung.* $[M(NO_3)Cl]_2$.(?) — Wird wahrscheinlich als erstes Prod. bei der Fällung von alkoh. $[MCl_2]_2$ mit $AgNO_3$ gebildet. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (III, 103).

5. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2]_2$. — Man läßt A. auf $[Pt(PBr_3)Br_2]_2$ wirken und gibt zur tiefgelben Lsg. W. — Gelbes nicht kristallisierendes Oel. Anilin gibt weißes und tiefgelbes trans- und cis-$[Pt(C_6H_5NH_2)(P(OC_2H_5)_3)Br_2]$ [s. dieses]. A. ROSENHEIM u. W. LEVY (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 44).

o³) *Dichlorotripropylphosphitplatin.* $[Pt(P(OC_3H_7)_3)Cl_2]_2$. — Man löst $[Pt(PCl_3)Cl_2]_2$ in Propylalkohol bei gewöhnlicher Temp., wobei das Gemisch sich erhitzt, fällt nach beendeter Rk. mit viel W., krist. aus A. um und trocknet über H_2SO_4 und CaO. — Gelblich kristallinisch. — Gef. 41.70% Pt, 15.14 Cl (ber. 42.50, 15.22). E. POMEY (*Compt. rend.* **104**, (1887) 364).

p) Dichloromonoallylphosphitplatin. **$[Pt(P(OH)_2(OC_3H_5))Cl_2]_2$.** — Aus $[Pt(PCl_3)Cl_2]_2$ und Amylalkohol. — Kristallisierbar. L. in W. [Nähere Angaben fehlen.] SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (III, 153).

q) Verbindungen mit Metallphosphiten. **$[Pt(P(OMe)_3)X_2]_2$.** q¹) *Mit Kalium. Oxotrikaliumphosphitplatin.* $[Pt(P(OK)_3)O]_2$.(?) — Konnte rein nicht erhalten werden. Sättigt man die saure Lsg. von $[Pt(P(OH)_3)Cl_2]_2$ mit KOH (oder NaOH oder einem Alkalikarbonat), so wird sie sofort schwarz und gibt mit A. einen schwarzen flockigen Nd., der nur Pt, P, K (oder Na) und O enthält. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (II, 495).

q[2]) *Mit Natrium. Oxotrinatriumphosphitplatin.* $[Pt(P(ONa)_3)O]_2$.(?) — S. die Angaben bei q[1]).

q[3]) *Mit Blei. Tetrachlorotribleiphosphitdiplatin.* $[Pt_2(P_2(O_2Pb)_3)Cl_4]$. α) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Man fällt die Lsg. von $[Pt(P(OH)_3)Cl_2]_2$ mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$, wäscht mit W. und trocknet in der Leere. — Hellgelber Nd. Erwärmen zers. ohne Detonation unter reichlicher Abgabe von W. — Gef. 26.57% Pt, 43.52 Pb (ber. 26.93, 42.68). SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (II).

β) *Mit 2 Mol. PbO und 4 Mol. H_2O.* — Man fällt die Lsg. von $[Pt(P(OH)_3)Cl_2]_2$ mit basischem Bleiacetat, wäscht mit lauwarmem W. und trocknet in der Leere. — Gelber Nd. Erhitzen zers. plötzlich unter schwacher Detonation, geringem Verspritzen und Entbinden von etwas Wasser. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (II).

	Berechnet	SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE. Gefunden	
Pt	21.43	20.40	
P	3.37	3.8	
Cl	7.72		7.8
Pb	56.58	56.18	

q[4]) *Mit Silber.* α) *Di-x-trisilberphosphitplatin.* $[Pt(P(OAg)_3)X_2]_2$. $Pt(P(OAg)_3 = M$.
1. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]_2$. — Als *Silberphosphochloroplatinit* erwähnt [weitere Angaben fehlen] von P. SCHÜTZENBERGER u. C. FONTAINE (*Compt. rend.* **70**, (1870) 1414).

2. *Chlorophosphito-Verbindung mit Chlorophosphitodisilberphosphitplatin.* $[MCl(OPO)],[Pt(P(OH)(OAg)_2)Cl(OPO)]$.(?) — Nach SCHÜTZENBERGER $P_2O_2(AgO)_3PtCl$, $P_2O_2(OH)(AgO)_2PtCl$. — Man fällt die Lsg. von $[Pt(P(OH)_3)Cl(OPO)]_2$ mit $AgNO_3$ und trocknet in der Leere. — Weißer Nd. — Gef. 41.8% Ag, 5.57 Cl (ber. 41.8, 5.5). P. SCHÜTZENBERGER mit C. FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] **18**, (1872) 155 [III]).

3. *Chlorohydroxosilberphosphito-Verbindung mit der Nitratohydroxosilberphosphito-Verbindung.* $[MCl(OP(OH)(OAg))],[M(NO_3)(OP(OH)(OAg))]$.(?) — Nach SCHÜTZENBERGER $P_2O(OH)(AgO)_4PtCl,P_2O(OH)(AgO)_4PtNO_3$. — Man fällt $[Pt(P(OH)_3)Cl(OP(OH)_2)]_2$-Lsg. mit $AgNO_3$ und trocknet in der Leere. — Schwach gelblicher, fast weißer Nd. — Gef. 2.19% Cl, 23.33 Pt, 6.83 P, 51.25 Ag (ber. 2.1, 23.6, 7.5, 51.6). SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (III).

β) *Dichlorodisilberphosphitplatin.* $[Pt(P(OH)(OAg)_2)Cl_2]_2$. — $[Pt(P(OH)_3)Cl_2]_2$ gibt mit $AgNO_3$ einen gelbweißen Nd. von nicht völlig konstanter Zus. — Gef. 38.19% Ag (ber. 38.1). SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (II, 494).

r) Di-x-kakodyloxydplatin. $[Pt(As_2(CH_3)_4O)X_2] = [MX_2]$. [Die Zugehörigkeit dieser Verbb. zu den Monamminplatosalzen ist fraglich.]

1. *Dinitrato-Verbindung.* $[M(NO_3)_2],H_2O$. — Man vermischt in Lsgg. $[MCl_2]$ mit $AgNO_3$ in äq. Mengen, filtriert und verdunstet in der Leere, wobei die Verb. schwierig auskrist. — Feine höchst bitter schmeckende luftbeständige Nadeln. In sämtlichen Verhältnissen l. in W. KCl verwandelt in $[MCl_2]$ zurück. R. BUNSEN (*Berz. J. B.* **21**, (1842) 502).

2. *Sulfato-Verbindung.* $[M(SO_4)],H_2O$. — Man fällt $[MCl_2]$ mit Ag_2SO_4. — Feine harte luftbeständige, bitter schmeckende Nadeln. BUNSEN.

3. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2],H_2O$. — Man vermischt $PtCl_4$-Lsg. mit Kakodylchlorid, kocht den rotbraunen Nd. von $2As(CH_3)_2Cl,PtCl_4$ mit der Fl., wobei er sich löst, die Fl. farblos wird und die Verb. abscheidet, und reinigt durch Umkristallisieren. BUNSEN (*a. a. O.*, 500). Verfährt man so und trocknet in der Leere, so erhält man ein Prod. mit 24.96% Pt, das bei 70° Dämpfe von Kakodylchlorid abgibt, citronengelb wird und dann erst (nach dem Trocknen bis zur

Gewichtskonstanz) die Verb. darstellt. W. M. DEHN u. B. B. WILCOX (*Am. Chem. J.* 35, (1906) 33). — Große Nadeln. Verliert das H_2O bei 164° und wird dabei citronengelb. Das wasserfreie wird bei 284° zers. Nimmt beim Kochen das H_2O wieder auf. Rötet Lackmuspapier. Zwl. in W. Die Lsg. gibt keine der gewöhnlichen Rkk. des Pt. Das H_2O kann durch 1 Mol. $(NH_4)_2O$ ersetzt werden, wodurch ein völlig normales, bei 100° unzers., ll. Salz entsteht. BUNSEN.

		BUNSEN.	DEHN u. WILCOX.
Pt	37.98	38.34	38.54
As	29.54	29.29	
C	9.49	9.52	
Cl	13.85	13.79	
H	2.75	2.73	
O	6.39		
$[Pt(As_2(CH_3)_4O)Cl_3],H_2O$	100.00		

4. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2],H_2O$. — Aus der Cl-Verb. und KBr. — Größere und glänzendere Kristalle, im übrigen völlig ähnlich $[MCl_2],H_2O$. BUNSEN (*a. a. O.*, 501).

5. *Dijodo-Verbindung.* $[MJ_2],H_2O$. — Aus der Cl-Verb. und KJ. — Gelbe äußerst feine Schuppen. Verliert bei 100° das H_2O und wird kupferrot. Swl. in W. — Die Analysen [deren Angabe fehlt] bestätigen die Formel. BUNSEN (*a. a. O.*, 501).

B. Verbindungen des Typus $[PtAX_3]R$.

Uebersicht: a) $[Pt(NH_3)Cl_3]R$, S. 646. — b) Trichloroalkyl- und -allylaminplatoate, S. 648. — c) $[Pt(C_7H_9N)(NO_2)_3]R$, S. 649. — d) $[Pt_2(NH_2C_2H_4NH_2)Cl_6]R_2$, S. 649. — e) $[Pt(C_5H_5N)Cl_3]R$, S. 649. — f) $[Pt(NH_2.C_nH_{2n}.CO_2)Cl_2]R$, S. 651. — g) $[Pt(CS(NH_2)_2)Cl_3]R$, S. 651. — h) $[Pt(P(C_nH_{2n-6}N)_3)Cl_3]R$, S. 652. — i) $[Pt(C_nH_{2n})X_3]R$, S. 652. — k) $[Pt(CO)X_3]R$, S. 656. — l) $[Pt(C_3H_5OH)X_3]R$, S. 659.

a) Trichloroamminplatoate. **$[Pt(NH_3)Cl_3]R = QR$.** 1. *Säure.* QH,H_2O. — *Bzw. Wasserstoffplatochloraminaquochlorür*, $HPtCl\langle{}^{NH_3Cl}_{H_2OCl}$. — Wird als dargestellt erwähnt [s. $[Pt(NH_3)Cl_2]_2$] von P. KLASON (*Ber.* 28, (1895) 1483).

2. *Ammoniumsalz.* QNH_4,H_2O. — Nach JÖRGENSEN und KLASON *Ammoniumplatosemiamminchlorid* mit der Formel $\frac{NH_4}{Cl}\cdot Pt\cdot\frac{NH_3.Cl}{Cl}$. — 1. Darst. entsprechend der des K-Salzes: Zers. von $[Pt(NH_3)_4]X_2$ mit $(NH_4)_2PtCl_4$, Erkaltenlassen, Abfiltrieren vom $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$, Konz. auf dem Wasserbade bis zum Beginn der Abscheidung von Kristallen von cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, Filtrieren und Einengen in der Kälte über konz. H_2SO_4. S. M. JÖRGENSEN (*Danske Selsk. Skr.* [6] 9, (1900) 229; *Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 174). — 2. Man erhitzt cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ mit n.HCl im Wasserbade, bis der Uebergang in QNH_4 erfolgt ist, fällt H_2PtCl_4 durch die ber. Menge $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ aus, verdampft die Lsg. in der Leere zur Trockne und krist. aus W. um. P. KLASON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 6, 18; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 16). — Nach (1) orangerote glänzende ziemlich große Prismen, genau von der Gestalt des K-Salzes. Verwittert neben konz. H_2SO_4, indem es sehr langsam das H_2O abgibt, nimmt es aber neben W. wieder auf und gibt es bei 98° von neuem ab (gef. 5.08%, ber. 5.08). $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ scheidet aus der wss. Lsg. sogleich und fast quantitativ

$Q_2[Pt(NH_3)_4]$ ab. JÖRGENSEN. Mercaptan gibt in alkoh. Lsgg. in 1/2 Minute einen gelblichen gelatinösen Nd. der ungefähren Zus. $4[Pt(NH_3)Cl(SC_2H_5)]$, $[Pt(NH_3)Cl_2]$ [s. dieses]. Bei 2 Mol. Mercaptan geht die Rk. langsamer zu Ende, und das entstandene $[Pt(NH_3)(SC_2H_5)_2]_2$ verliert einen großen Teil des NH_3 unter *B.* von Platinmercaptid. KLASON (*a. a. O.*, 18).

3. *Kaliumsalz.* QK,H_2O. — Nach COSSA bzw. JÖRGENSEN *Kaliumplatosemiamminchlorid* mit der Formel $Cl.Pt.NH_3.Cl.KCl,H_2O$ (II) bzw. $K.Cl_2.Pt.NH_3.Cl,H_2O$. — Daß die Verb. die Formel II und nicht die von WERNER angenommene hat, geht daraus hervor, daß, wenn auch aus der Verb. $[Pt(NH_3)Cl_2]_2$ nicht frei erhalten werden konnte [von KLASON dargestellt, s. diese Verb.], so doch das entsprechende $[Pt(NH_3)(SCN)_2]_2$ [siehe dieses] dargestellt wurde, dessen B. aus QK mit der Theorie von WERNER dafür unvereinbar ist. A. COSSA (*Gazz. chim. ital.* 27, (1897) II, 11; *Z. anorg. Chem.* 14, (1897) 371). — 1. Bei Einw. begrenzter Mengen NH_3 auf K_2PtCl_4. COSSA (*Mem. Accad. Torino* [2] 41, (1891) 1; *Atti dei Linc. Rend.* [4] 7, (1891) 3; *Gazz. chim. ital.* 20, (1890) 725; *Ber.* 23, (1890) 2509). [Die folgenden Angaben nach der letzten Stelle.] — 2. Man läßt eine ber. Menge (1:1 Mol.) K_2PtCl_4 auf $Q_2[Pt(NH_3)_4]$ wirken und trennt vom gleichzeitig gebildeten $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$. COSSA (*a. a. O.*, 2506). Wurde ebenso dargestellt von JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 173).

Orangegelbe im polarisierten Licht stark pleochroitische trimetrische Prismen. COSSA. Rotgelb, etwas verschieden in den verschiedenen Teilen desselben Kristalls. Sehr charakteristischer Pleochroismus. JÖRGENSEN. Rhombisch bipyramidal (pseudooktaedrisch). a:b:c = 1.2620:1:0.8231. BÖGGILD bei JÖRGENSEN. Das von COSSA dargestellte Salz wurde von A. SELLA (*Riv. Min. Crist. ital.* 12, (1893) 31; *Z. Kryst.* 25, (1896) 393) untersucht. m{110}, a{100}, r{101}. SELLA fand a manchmal vorherrschend, während es an BÖGGILD's Kristallen oft fehlte, und beobachtete noch eine zweifelhafte Form, {302}?. (110):(100) = *52°25', (101):(100) = *56°53', (101):(110) = 70°30'. BÖGGILD. Auch SELLA maß die Winkel. Keine deutliche Spaltbarkeit. Negative Doppelbrechung; Achsenebene a{100}, c erste Mittellinie; 2 V = etwa 64°. $\alpha = 1.5438$, $\beta = 1.5754$ Na. Rotgelb (𝔞 gelblich rot, 𝔟 rötlich gelb, 𝔠 tiefgelb oder rot). BÖGGILD. Nach P. GROTH (*Chem. Kryst.*, *Leipzig* 1906, I, 379). — Härte 1 bis 2. JÖRGENSEN. Erhitzen liefert Pt, KCl, NH_4Cl und HCl. — Ll. in Wasser. COSSA. Die Leitfähigkeit μ der wss. Lsg. beträgt bei den Verdd. v (1 auf 1 g-Mol.) bei 25° nach A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* 12, (1893) 53; s. a. 14, (1894) 507):

v	125	250	500	1000	2000
μ	96.62	101.3	103.3	106.8	111.2

— NaOH scheidet beim Kochen nicht merklich NH_3 ab, bildet aber ein schwarzes amorphes chlorfreies Prod., das beim Erhitzen lebhaft explodiert und dem von CLEVE aus Alkali und cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ erhaltenen Körper ähnlich ist. COSSA. 1 Mol. NH_3 führt in k. wss. Lsg. in cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ über. P. KLASON (*Ark. Kem.* 1, (1904) 185; *Ber.* 37, (1904) 1355). Von NH_3 werden schrittweise 1, 2 und 3 Mol. absorbiert, indem $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ und $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ entstehen. Cl oder $KMnO_4$ verwandelt in $[Pt(NH_3)Cl_5]K,H_2O$ [s. dieses]. HCl spaltet bei längerem Erwärmen sämtliches NH_3 unter B. von K_2PtCl_4 und NH_4Cl ab. COSSA. $AgNO_3$ im Ueberschuß fällt aus der k. Lsg. nur 2/3 des Cl als AgCl aus, beim Kochen sämtliches. $HgCl_2$, $SnCl_2$ und $ZnCl_2$ geben keine wl. Doppelsalze. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ in ber. Menge erzeugt $Q_2[Pt(NH_3)_4]$. COSSA. Löst man einen großen Ueberschuß der Verb. mit $[Pt(NH_3)Cl_5]K$ in wenig h. W. und läßt erkalten, so erstarrt bei einem bestimmten Punkt des Abkühlens das Ganze zu einem Brei von grün schimmernden an Fuchsinkristalle erinnernden Blättchen, die jedoch beim weiteren Abkühlen wieder vollständig verschwinden, falls also überhaupt, so nur innerhalb bestimmter Temp.-Grenzen beständig sind. A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* 12, (1896) 48). A. löst nicht, scheidet beim Kochen Pt ab. COSSA.

	Berechnet	Cossa. Gefunden	
Pt	51.90	51.76	51.57
N	3.72	3.87	
Cl	28.34	28.02	28.11
K	10.42	10.49	
H_2O	4.79	4.94	4.92

4. *Silbersalz.* QAg. — Aus QK,H_2O und $AgNO_3$. — Chamoisfarbiger Nd. Verreiben mit NH_4Cl liefert QNH_4. Scheint sich in verd. Lsgg., die freies $AgNO_3$ enthalten, verhältnismäßig schnell zu zers., indem sich 1 At. Cl als AgCl ausscheidet, nach $[Pt(NH_3)Cl_3]Ag + AgNO_3 = [Pt(NH_3)(NO_3)Cl_2]Ag + AgCl$. — Dafür, daß die Formel der Verb. die obige ist, also die B. der Verb. nach $[Pt(NH_3)Cl_3]K,H_2O + AgNO_3 = [Pt(NH_3)Cl_3]Ag + KNO_3 + H_2O$ verläuft, sprechen folgende Zahlen: Die verbrauchte Ag-Menge beträgt 30.28 und 30.11 % des K-Salzes (ber. 29.76), das Gew. von trocknem QAg ist 114.58 und 114.10 % des K-Salzes (ber. 113.58) (die zweiten der gef. Zahlen stammen von S. P. L. Sörensen). — Gef. in QAg 71.14 % Pt + Ag, 24.44 Cl (ber. 71.04, 24.94). Jörgensen (*a. a. O.*, 177). — S. zu der B. dieser Verb., die wegen der Stellung des Cl im Mol. wichtig ist, auch die Angaben von Cossa (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 367), der fand, daß sich mit überschüssigem $AgNO_3$ $^2/_3$ des Cl als AgCl abscheiden, und die privaten Mitteilungen von Blomstrand und von Cossa bei Jörgensen (*a. a. O.*, 176, 178).

5. *Tetramminplatosalze.* α) $Q_2[Pt(NH_3)_4]$. — β) $Q_2[Pt(C_2H_5NH_2)_4]$. — γ) $Q_2[Pt(C_5H_5N)_4]$. — S. bei den Tetramminplatosalzen, S. 445, S. 462 und S. 472.

b) Trichloroalkyl- und allylaminplatoate. b[1]) *Allyl-Trichlorotrimethylaminplatoat.* $[Pt((CH_3)_3N)Cl_3]C_3H_5$. — [Es ist fraglich, ob die Allylgruppe (wie hier angenommen) oder eine der Methylgruppen außerhalb des Komplexes steht.] — Man kocht wss. $2(CH_3)_3(C_3H_5)NCl,PtCl_4$ längere Zeit unter Ergänzung des verdampfenden W. und läßt, wenn die Fl. wesentlich heller geworden ist, erkalten. — Citronengelbe kleine Warzen. — Gef. 48.47 % Pt (ber. 48.50). J. Weiss (*Ann.* **268**, (1892) 150).

b[2]) *Trichloroaethylaminplatoate.* $[Pt((C_2H_5)NH_2)Cl_3]R = QR$. 1. *Kaliumsalz.* QK. — *Bzw. Platosemiaethylaminchlorid-Kaliumchlorid.* $Pt.C_2H_5NH_2.Cl_2,KCl$. — Konnte in reinen Kristallen nicht isoliert werden, weil sich die Lsg. der Verb. äußerst leicht selbst bei gewöhnlicher Temp. verändert. A. Cossa (*Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 194).

2. *Tetramminplatosalze.* α) $Q_2[Pt(NH_3)_4]$. — β) $Q_2[Pt(C_2H_5NH_2)_4]$. — γ) $Q_2[Pt(C_5H_5N)_4]$. — S. bei den Tetramminplatosalzen, S. 445, S. 462 und S. 472.

b[3]) *Trichloroallylaminplatosäure.* $[Pt((C_3H_5)NH_2)Cl_3]H$. — Hell okerfarbige zu Kugeln gruppierte Nadeln. — Gef. 54.14 % Pt (ber. 54.17). C. Liebermann u. C. Paal (*Ber.* **16**, (1883) 530).

b[4]) *Trichloroaethylallylaminplatosäure.* $[Pt((C_2H_5)(C_3H_5)NH)Cl_3]H$. — Citronengelbe Nadeln. Wird bei 200° schwarz; schm. bei 220° unter Entw. von Gas. — Gef. 49.97 % Pt (ber. 50.25). Liebermann u. Paal.

b[5]) *Trichlorodialkylallylaminplatoate.* α) *Trichlorodiaethylallylaminplatosäure.* $[Pt((C_2H_5)_2(C_3H_5)N)Cl_3]H$. — Chamoisfarbige zu Kugeln gruppierte bei 189° schm. Nädelchen. — Gef. 46.57 % Pt (ber. 46.86). Liebermann u. Paal.

β) *Trichlorodipropylallylaminplatosäure.* $[Pt((C_3H_7)_2(C_3H_5)N)Cl_3]H$. — Man kocht die orangefarbige wss. Lsg. von $2(C_3H_7)_2(C_3H_5)NH.HCl,PtCl_2$ einige Zeit unter Erneuerung des verdunstenden W., wobei die Lsg. sich beträchtlich aufhellt und später bei einer gewissen Konz. beim Erkalten

trübe wird, fügt dann etwas W. zu, kocht auf und läßt langsam erkalten. — Citronengelbe feine Nadeln. Das feuchte läßt sich wiederholt aus W. umkristallisieren, das trockne oder länger aufbewahrte nicht; es scheidet teilweise Pt ab. Wird auch bei gewöhnlicher Temp. nach einigen Tagen am Licht etwas reduziert. Schmp. 152° bis 153°. Zwl. in W.; ll. in A. als Oel, wl. in festem Zustand; aus der alkoh. Lsg. kleine Nädelchen. — Gef. 43.04% Pt, 24.10 C, 23.95 Cl, 4.95 H (ber. 43.90, 24.37, 24.04, 4.51). LIEBERMANN u. PAAL (*a. a. O.*, 529).

c) Trinitritotoluidinplatoat. **$[Pt(C_7H_9N)(NO_2)_3]R$.** *p-Toluidiniumtrinitrito-p-toluidinplatoat.* $[Pt(C_7H_9N)(NO_2)_3]H.C_7H_9N$. — Man schüttelt aus 13 g $AgNO_3$ und 7 g $NaNO_2$ in Ggw. von 30 ccm W. bereitetes noch feuchtes $AgNO_2$ und 8 g K_2PtCl_4 mit 50 ccm W. mehrere Stunden, befreit das Filtrat durch vorsichtigen Zusatz von verd. HCl vollkommen von Ag, fügt unter Eiskühlung 7 g p-Toluidin in 50 ccm A. zu, läßt 12 Stunden stehen und entfernt die noch vorhandenen Beimengungen an Diazoaminotoluol, Toluidin und Alkalisalz durch Waschen mit W., A. und Ae. — Blaßgelbliche fast farblose spießige Kristalle. Zerfällt beim trocknen Erhitzen unter Funkensprühen und Entw. von nitrokresolartigen Prodd. Nicht merklich l. in W., A. und Ae. KOH (von 10%) wirkt erst beim Kochen langsam ein; in Ggw. von Hydrazin fällt allmählich Pt aus. Eine Mischung von konz. NH_3-W. mit dem gleichen Vol. A. scheidet in einigen Tagen das gesamte p-Toluidin als solches, und einen Teil des N_2O_3 aus, ohne daß Diazoaminotoluol nachgewiesen werden kann, und gibt einen Rückstand von trans-$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$· [s. dieses]. Rauchende HCl greift langsam an, indem sie allmählich die NO_2-Gruppen durch Cl ersetzt und das salzartig gebundene Toluidin entzieht; die zurückbleibenden blaßgrünlichgelben Nadeln sind ein Toluidinoplatochlorid. K. A. HOFMANN u. K. BUCHNER (*Ber.* **42**, (1909) 3393).

	Berechnet	HOFMANN u. BUCHNER. Gefunden				
Pt	35.62	35.66	35.31			
C	30.65			30.82		
H	3.46			3.43		
N	12.78				12.54	12.48

d) Hexachloroaethylendiamindiplatoat. **$[Pt_2(NH_2C_2H_4NH_2)Cl_6]R_2$.** *Aethylendiaminium-Hexachloroaethylendiamindiplatoat.* $[Cl_3Pt(NH_2C_2H_4NH_2)PtCl_3]H_2.C_2H_4(NH_2)_2$. (?) — Besteht anscheinend nicht. — Konnte als Zwischenprodukt der Rk. $C_2H_4(NH_2)_2.2HCl,PtCl_2 - 2HCl = [Pt(C_2H_4(NH_2)_2)Cl_2]$ durch Abgang von nur 1 Mol. HCl nicht erhalten werden. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 374).

e) Trichloropyridinplatoate. **$[Pt(C_5H_5N)Cl_3]R = QR$.** 1. *Ammoniumsalz.* QNH_4. — *Bzw. Ammoniumplatosemipyridinchlorid.* — Man erwärmt 13.56 g wasserfreies Pyridinchlorhydrat mit 24.36 g K_2PtCl_4 und 230 ccm W. 12 Stunden auf dem Wasserbad im bedeckten Kolben, läßt erkalten, filtriert vom cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ (6.9 g) ab, versetzt die Lsg. mit 7.5 g $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, filtriert die w. Lsg. des dabei abgeschiedenen $Q_2[Pt(NH_3)_4]$ (14.04 g neben 1.85 g $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$) in die Lsg. der ber. Menge $(NH_4)_2PtCl_4$, filtriert nach mehrtägigem Stehen von $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ ab und verdunstet das Filtrat zuerst im Zug und dann über H_2SO_4. — Die Lsg. zers. sich teilweise schon beim Eindampfen auf dem Wasserbad. JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 357).

2. *Pyridiniumsalz.* $QH.C_5H_5N$. — Man kocht $2C_5H_5N.HCl,PtCl_2$, aber nicht so lange, bis sich $[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ gebildet hat, und filtriert. — Orange-

gelbe bis 2 cm lange Prismen ohne merklichen Pleochroismus. Die wss. Lsg. bildet beim Kochen cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$. — Hat nach den Analysen [die nicht angeführt werden] die obige Formel. A. COSSA (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 2, (1893) II, 333; *Gazz. chim. ital.* 24, (1894) 1, 394).

3. *Kaliumsalz.* QK. — *Bzw.* (nach COSSA) *Platosemipyridinchlorid-Kaliumchlorid.* $Pt.C_5H_5N.Cl_2,KCl$. — 1. Man gibt zu einer h. Lsg. von $Q_2[Pt(NH_3)_4]$ (7 g) K_2PtCl_4 (2.8 g), filtriert von grünem $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ (3.8 g statt der ber. 4.1 g) ab und läßt in der Leere über H_2SO_4 verdunsten. A. COSSA (*Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 189). — 2. Man versetzt 1 Mol. K_2PtCl_4 in wss. Lsg. mit 2 Mol. Pyridinchlorhydrat, erhitzt auf dem Wasserbade etwa zwei Stunden, wobei die zunächst rote Lsg. unter Abscheidung eines grauschwarzen Pulvers langsam orangegelb wird, konz., schwemmt die orangegelbe Kristallmasse, ein Gemisch von K- und Pyridin-Salz, in abs. A. auf, versetzt mit überschüssigem Methyljodid, gibt unter Umrühren konz. KOH zu, filtriert, wäscht gut mit A. aus und krist. aus h. W. um. A. WERNER u. F. FASSBENDER (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 137); FASSBENDER (*Andersonsche Rk. und isomere Platosooxalsäuren, Dissert.*, 1896).

Nach (1) orangegelbe regelmäßige Prismen. COSSA. Nach (2) büschelförmig oder garbenförmig angeordnete wahrscheinlich rhombische stark doppelbrechende Nadeln. WERNER u. FASSBENDER. — L. in W. mit hellgelber Farbe. Fällt aus der Lsg. beim Erkalten wieder aus. A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* 12, (1896) 47). Viel leichter l. in W. als $[Pt(C_5H_5N)Cl_5]K$. Die elektrische Leitfähigkeit μ (Mittelwerte aus 2 Bestt.) beträgt bei den Verdd. v (1 auf 1 g-Mol.).

v	128	256	512	1024	2048	4096
μ	91.10	92.72	94.33	98.57	115.53	131.68

Trotz dieser normal erscheinenden Werte erleidet die Lsg. Hydrolyse, wie sich an der Veränderung der Leitfähigkeit mit der Zeit (z = Minuten nach dem Lösen) zeigt:

z	3	4	5	30	35	40	50	60	90	120	150
μ	88.6	90.7	91.4	98.7	100.4	102.6	104.1	105.3	109.7	109.7	109.7

Vielleicht ist das anfängliche schnelle Steigen [Kurve im Original] auf eine äußerst schnelle hydrolytische Spaltung in KCl und $Pt(C_5H_5N)Cl_2(OH_2)$ zurückzuführen. WERNER u. FASSBENDER. — Cl verwandelt die konz. Lsg. nach dem Durchgange weniger Blasen in einen Brei prachtvoller kupferfarbiger Blättchen mit schönem Metallglanz, die ein stabiles Gemenge von QK und $[Pt(C_5H_5N)Cl_5]K$ darstellen. Bei weiteren Einleiten von Cl verschwindet dieses Prod. nach und nach wieder und wird ersetzt durch seidenglänzende hellgelbe Nadeln von $[Pt(C_5H_5N)Cl_5]K$. Das kupferrote Prod. erhält man unmittelbar beim Zusammenbringen einer Lsg. von QK mit wenigen Kristallen von $[Pt(C_5H_5N)Cl_5]K$. Verd. Bromwasser gibt mit der Aufschwemmung in W. einen fast schwarzen Nd., der aus h. wss. Lsg. dunkelbraune Blättchen mit intensiv grüner Oberflächenfarbe liefert, die trocken bei auffallendem Licht glänzend grün erscheinen. WERNER (*a. a. O.*, 48). $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ bildet mit der wss. Lsg. die Ausgangs-Verb. $Q_2[Pt(NH_3)_4]$ (Ausbeute 1.8 g statt 2.09 g) zurück. Ueberschüssiges Pyridin liefert $[Pt(C_5H_5N)_4]Cl_2$, wovon eine aeq. Menge $Q_2[Pt(C_5H_5N)_4]$ [s. dieses] liefert. COSSA.

	Berechnet	COSSA. Gefunden nach (1)		WERNER u. FASSBENDER. (2)
Pt	46.45	46.18	46.34	46.3
N	3.35			3.42
Cl	25.60	25.32	25.47	
K	9.32	9.25		
Pt + KCl	64.2			64.4

4. *Rubidiumsalz.* QRb. — Man gibt zu konz. wss. K-Salz die ber. Menge H_2PtCl_6, versetzt mit A., filtriert, versetzt mit konz. RbCl-Lsg., dampft ein und krist. den Rückstand aus h. W. um. — Orangefarbige gelbgrünlich schimmernde seidenglänzende, ausscheinend rhombische, stark doppelbrechende Nadeln. Die Endabgrenzung der Kristalle ist eine spitze Pyramide oder schiefe Bruchfläche. Ll. in h. W. — Gef. 41.83 % Pt (ber. 41.78). WERNER u. FASSBENDER (*a. a. O.*, 139).

5. *Cäsiumsalz.* QCs. — Darst. ähnlich wie bei 4. — Orangegelbe glänzende rhombische Nadeln mit Pleochroismus und eigentümlichen Spaltrissen. — Gef. 37.96 % Pt (ber. 37.87). WERNER u. FASSBENDER (*a. a. O.*, 140).

6. *Tetramminplatosalze.* α) $Q_2[Pt(NH_3)_4]$. — β) $Q_2[Pt(C_2H_5NH_2)_4]$. — $Q_2[Pt(C_5H_5N)_4]$. — S. bei den Platotetramminsalzen, S. 445, S. 462 und S. 472.

f) Dichloroamidoacetato- und -propionatoplatoat. **$[Pt(NH_2.C_nH_{2n}.CO_2)Cl_2]R$.** f[1]) *Kalium-Dichloroamidoacetatoplatoat.* $[Pt(NH_2.CH_2.CO_2)Cl_2]K$. — [Die Verb. ist ein inneres Komplexsalz: $NH_2.CH_2.CO_2$ ist mit zwei nichtionogenen Valenzen an das Pt gebunden, mit N in positiver, mit COO in negativer Bindung.] — *Bzw. Kaliumplatinchloroglycin.* — Ist erhältlich. H. LEY u. K. FICKEN (*Ber.* **45**, (1912) 379).

f[2]) *Kalium-Dichloro-α-amidopropionatoplatoat.* $[Pt(NH_2.CH_3.CH.CO_2)Cl_2]K$. — [Inneres Komplexsalz wie f[1]).] — *Bzw. Kaliumplatinchloroalanin.* — Man kocht eine konz. Lsg. von 1 Mol. K_2PtCl_4 (1 g in 15 ccm W.) am Rückflußkühler mit etwa 2 Mol. α-Alanin mehrere Stunden, filtriert von etwas Platinschwamm und einer geringen Menge eines weißen Salzes ab und versetzt die w. Lsg. mit A. — Gelbe Nadeln. Zll. in W.; unl. in Alkohol. LEY u. FICKEN (*a. a. O.*, 380).

	Berechnet	LEY u. FICKEN. Gefunden			
Pt	49.63	49.57	49.61	49.71	49.40
N	3.56	3.65			
K	9.94		9.96		

g) Trichlorothioharnstoffplatoate. **$[Pt(CS(NH_2)_2)Cl_3]R = QR$.** 1. *Säure.* QH. (?) — [Die folgenden Angaben beziehen sich vielleicht auf diese Verb. Die von REYNOLDS angegebene Formel ist $CS(NH_2)_2,Cl_3.Pt$, enthält also nur 1 At. H weniger.] — Konnte in zur Analyse geeignetem Zustande nicht erhalten werden. G. PRÄTORIUS-SEIDLER (*J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 143). — Man gibt wss. Thioharnstoff-Lsg. zu überschüssiger freie HCl enthaltender $PtCl_4$-Lsg., läßt einige Zeit stehen, wäscht bis zu beginnender Zers. aus und trocknet. — Schmutzig brauner Nd., der sich schwer von überschüssigem $PtCl_4$ befreien läßt. — Gef. 52.38 % Pt (ber. 51.97). J. E. REYNOLDS (*J. Chem. Soc.* [2] 7, (1869), 1; *Ann.* **150**, (1869) 235).

2. *Thioharnstoffsalz.* $QH.CS(NH_2)_2$. — *Bzw.* $PtCl_2,HCl,2CS(NH_2)_2$. — Man gibt eine möglichst wenig freie Säure enthaltende $PtCl_4$-Lsg. zu einer schwach überschüssigen Lsg. von Thioharnstoff, wäscht schnell mit W. und dann mit A., preßt zwischen Papier und trocknet bei nicht mehr als 80°. REYNOLDS (*a. a. O.*, 233). Man mischt kalt gesättigte Lsgg. von Thioharnstoff und $PtCl_4$. PRÄTORIUS-SEIDLER (*a. a. O.*, 142). — Roter voluminöser stark kristallinischer Nd., u. Mk. lange prismatische Kristalle von charakteristischem eigentümlichen federartigen Aussehen. REYNOLDS. Dunkelrote mkr. Prismen. PRÄTORIUS-SEIDLER. Dunkel, trotz der mkr. Beschaffenheit intensiv braunrot. B. RATHKE (*Ber.* 17, (1884) 307). Das feuchte wird leicht zers.; das völlig trockne und von $PtCl_4$ vollständig befreite läßt sich aufbewahren. REYNOLDS.

			Reynolds.		Prätorius-Seidler.
Pt	197.4	43.20	43.18	42.94	43.18
3Cl	106.5	23.30	22.62		23.30
2C	24	5.25			5.29
2S	64	14.00	13.95		14.24
4N	56	12.25	12.22		12.30
9H	9	1.96			2.04
$[Pt(CS(NH_2)_2)Cl_3]H.CS(NH_2)_2$	456.9	99.96			100.35

h) Trichlorophosphortrianilid- und -toluididplatoat. **$[Pt(P(C_nH_{2n-6}N)_3)Cl_3]R$.** h[1]) *Anilinium-Trichlorophosphortrianilidplatoat.* $[Pt(P(C_6H_6N)_3)Cl_3]H.C_6H_5NH_2$. — *Bzw.* $HCl.(P(C_6H_6N)_3).C_6H_5NH_2.PtCl_2)$. — Man gibt in Bzl.-Lsgg. Anilin zu $[Pt(PCl_3)Cl_2]_2$ und verdunstet das Bzl. auf dem Wasserbad. — Kochen mit W. liefert $[Pt(P(C_6H_6N)_3)(OH)Cl]$ [s. dieses]. — Gef. 30.0% Pt, 4.9 P, 14.5 Cl, 40.9 C, 7.8 N, 4.0 H (ber. 29.1, 4.5, 15.7, 42.5, 8.2, 3.5). G. Quesneville (*Monit. scient.* [3] 6, (1876) 668).

h[2]) *Toluidinium-Trichlorophosphortritoluididplatoat.* $[Pt(P(C_7H_8N)_3)Cl_3]H.C_7H_9N$. — *Bzw.* $HCl.(P(C_7H_8N)_3.C_7H_9N.PtCl_2)$. — Man gibt in Bzl.-Lsgg. zu 13 g $[Pt(PCl_3)Cl_2]_2$ (1 Mol.) allmählich 20 g Toluidin (6 Mol.), filtriert vom ausgeschiedenen Toluidinchlorhydrat ab und verdunstet auf dem Wasserbade zur Trockne. Dabei läßt sich eine geringe Zers. nicht vermeiden. — W. im Ueberschuß gibt mit der Lsg. der Verb. in A. von 36° einen flockigen reichlichen Nd., in dem wahrscheinlich $[Pt(C_7H_9N)(P(C_7H_8N)_3)Cl_2]$ enthalten ist (die davon abgegossene Lsg. enthält Cl, durch $AgNO_3$ nachweisbar). Dieser flockige Nd. gibt nach langem Kochen mit W., Lösen in A., erneutem Fällen und Waschen, bis das Waschwasser keine Rk. auf Cl mehr liefert, $[Pt(P(C_7H_8N)_3)(OH)Cl]$ [s. dieses]. Quesneville (*a. a. O.*, 664).

		Quesneville.			
Pt	25.9	26.3		27.6	27.1
P	4.0	4.4			
Cl	14.0	12.5			12.6
C	44.2	42.6	42.0		
H	4.4	4.8	4.7		4.8
N	7.3				7.3
$[Pt(P(C_7H_8N)_3)Cl_3]H.C_7H_9N$	99.8				

i) Tri-x-alkylenplatoate. **$[Pt(C_nH_{2n})X_3]R$.** i[1]) *Tri-x-aethylenplatoate.* $[Pt(C_2H_4)X_3]R$. i[1, a]) *Trichloroverbindungen.* **$[Pt(C_2H_4)Cl_3]R = QR$.**
1. *Säure.* QH.(?) — Während Jörgensen (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 179 [I]) früher dem $[Pt(C_2H_4)Cl_2]_2$ Zeise's diese Formel zuerteilte, bestätigte er später (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 376) die Formel Zeise's.

2. *Ammoniumsalz.* QNH_4. α) *Wasserfrei.* — Als dargestellt erwähnt von P. Griess u. C. A. Martius (*Compt. rend.* 53, (1861) 922; *Ann.* 120, (1861) 326).

β) *Wasserhaltig.* β[1]) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Man zerreibt fein gepulvertes $Q_2[Pt(NH_3)_4]$ mit wss. $(NH_4)_2PtCl_4$ in ber. Menge, filtriert vom $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ ab, versetzt das gelbe Filtrat mit einigen Tropfen verd. HCl und läßt neben H_2SO_4 in der Leere oder in einer CO_2-Atm. verdunsten. Ausbeute aus 4 g $Q_2[Pt(NH_3)_4]$ mehr als 2 g. Kann auch wie die K-Verb. erhalten werden. Jörgensen (I, 167). — Kristalle, cm-lang und etwa 1/2 mm dick. Farbe und Pleochroismus wie bei der K-Verb. Isomorph mit der K-Verb.; mit sehr annähernd demselben Achsenverhältnis: a : b : c = 0.6456 : 1 : 0.8690. β = 95° 29′. {100}, m{120}, m₁{1̄20}, {130}, t{102}, p{1̄02}, f{011}, {01̄1}, y{72̄4}. (100) : (120) = *52° 7′, (100) : (102) = *52° 19′, (1̄00) : (1̄02) = *59° 52′, (102) : (1̄02) = 67° 42′, (120) : (102) = 67° 35′, (100) : (130) = 63° 8′, (102) : (011) = 50° 39′, (1̄02) : (011) = 51° 42′, (120) : (011) = 55° 43′, (1̄20) : (011) = 61° 34′, (102) : (72̄4) = 38° 23′, (120) : (72̄4) = 46° 34′, (1̄20) : (72̄4) = 65° 47′. Optisch zweiachsig mit negativem Charakter. Ebene der optischen Achsen senkrecht auf der Ebene

durch die a- und c-Achsen. [Weitere kristallographische und optische Angaben, auch Abbildungen des Kristalls, im Original.] D. 2.68. Härte 1 bis 2. Deutliche Spaltbarkeit nach {100}, sonst fast muschliger Bruch. O. B. BÖGGILD bei JÖRGENSEN. S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 380).

β) *Mit* $1^1/_4$ *Mol.* H_2O. — Darst. wie bei QK,H_2O. Nur nimmt man etwa 0.718 T. NH_4Cl auf 4 T. des umgewandelten $PtCl_4$. — Eigenschaften wie die des K-Salzes. Kristallform hemiprismatisch, doch anscheinend in einigen Punkten vom K-Salz abweichend. Oft über 12 mm lange Kristalle. Leichter l. in W. und A. als das K-Salz. W. C. ZEISE (*Universitätsprogramm, Kopenhagen* **1830**; *Pogg.* **21**, (1831) 539).

			ZEISE.	
Pt	56.35	55.93	56.39	
C	6.99			
H	1.14			
Cl	30.34		29.9	30.14
NH_4	5.19			
$[Pt(C_2H_4)Cl_3]NH_4$	100.01			
H_2O	6.04		6.02	6.35

3. *Aniliniumsalz.* $QH.C_6H_5NH_2$. — Als dargestellt erwähnt von GRIESS u. MARTIUS.

4. *Aethylendiaminiumsalz.* $Q_2H_2.C_2H_4(NH_2)_2$. — Als dargestellt erwähnt von GRIESS u. MARTIUS. — 1. Man behandelt 20 g Na_2PtCl_6 mit 100 ccm abs. A. in einer konischen Kochflasche mit Rückflußkühler auf dem Wasserbade bis zum schwachen Kochen etwa 10 Stunden, bis konz. NH_4Cl-Lsg. nichts mehr fällt, filtriert vom NaCl ab, fügt 20 ccm W. zu, engt bei 20 mm Druck auf dem Wasserbade zur Kristallisation ein, löst die Kristalle in wenig W., filtriert von Verunreinigungen ab, gibt zu dem mit dem Waschwasser vereinigten Filtrat (etwa 25 ccm) eine Lsg. von 2.5 g Aethylendiaminchlorhydrat, verdunstet bei gewöhnlicher Temp. in der Leere über H_2SO_4 und KOH auf $^1/_3$ des Vol. (einige Tage), wäscht mit salzsaurem W. und trocknet zwischen Papier und dann in der Leere über H_2SO_4. Ausbeute 8.5 g. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 375). — 2. Aus der Mutterlauge von durch W. abgeschiedenem $[Pt_2(C_2H_4(NH_2)_2)(C_2H_4)_2Cl_4]$. [S. dieses bei den Salzen des Typus $[PtABX_2]$.] JÖRGENSEN. — Nach (1) braungelbe große schlecht ausgebildete Kristalle, nach (2) cm-lange Prismen. W. führt das Pulver in $[Pt_2(C_2H_4(NH_2)_2)(C_2H_4)_2Cl_4]$ über, das in HCl unter Rückbildung von $R_2H_2.C_2H_4(NH_2)_2$ l. ist, und dessen Filtrat beim Verdunsten in der Leere über H_2SO_4 und KOH ebenfalls $R_2H_2.C_2H_4(NH_2)_2$ liefert, beim Neutralisieren mit stark verd. NaOH dagegen $[Pt_2(C_2H_4(NH_2)_2)(C_2H_4)_2Cl_4]$ abscheidet. JÖRGENSEN. Die wss. Lsg. gibt beim Kochen viel Gas ab und scheidet gelbe in W. wl. Blättchen von trans-$[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)Cl_2]$ aus. GRIESS u. MARTIUS. Uebergießt man mit W. und stellt in sd. W. (bei längerem Erhitzen tritt völlige Zers. ein), so erhält man unter Entw. von Gas eine Lsg., die beim Erkalten cis-$[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)Cl_2]$ abscheidet. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ gibt sofort $Q_2[Pt(NH_3)_4]$. Ohne Zers. l. in verd. HCl und in einer Lsg. von Aethylendiaminchlorhydrat. JÖRGENSEN.

	Berechnet		JÖRGENSEN. Gefunden nach (1)	(2)
2Pt	390	54.09	53.98	54.33
6Cl	213	29.53	29.06	29.00

5. *Kaliumsalz.* QK. α) *Wasserfrei.* — S. unter β).

		Zeise (I, 533).						
Pt	53.16	51.33	51.25	50.45	50.20	52.57		
C	6.59	7.15	6.95	6.89	6.62	5.71		
H	1.08	1.53	1.64	1.20	1.04		1.42	1.50
2Cl	19.08	} 28.31	} 28.56	18.36				
1Cl	9.54*)			9.29	} 20.38	} 19.74		
K	10.56*)			10.28				
$[Pt(C_2H_4)Cl_3]K$	100.01							

[*) Diese beiden Zahlen sind im Original durch ein Versehen verwechselt.]

				Zeise (II).		
Pt	53.16	52.94	52.90			
C	6.59			} 7.89	6.33	6.47
H	1.08				1.04	1.10
Cl	28.62	28.64				
K	10.56					
$[Pt(C_2H_4)Cl_3]K$	100.01					

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Wurde von Liebig (*Pogg.* **31**, (1834) 326) als „Aetherchlorplatin" aufgefaßt, was Zeise (*Danske Vidensk. Selsk. Skr.* [4] **6**, (1837) 333; *Danske Vidensk. Selsk. Förh.* **1836/37**, 9; *Ann.* **23**, (1837) 1; *Pogg.* **40**, (1837) 234 [II]) widerlegte. [Näheres in den Originalen.] — 1. Man leitet [Apparatur im Original] unter Druck Aethylen in eine Lsg. von $PtCl_2$, wobei die zuerst weinrote Fl. in einigen Tagen braunrot und etwas trübe wird, läßt stehen, filtriert von einer geringen Menge eines zarten schwarzen Pulvers, das größtenteils Pt ist, ab, setzt festes KCl zur Lsg., löst den gelbroten Kristallbrei in wenig W., dunstet über CaO und H_2SO_4 ein und krist. die nach den zuerst abgesetzten roten Nadeln von K_2PtCl_4 ausgeschiedenen Kristalle der Verb. wiederholt aus W. um. K. Birnbaum (*Ann.* **145**, (1868) 69). — 2. Man löst $PtCl_4$ [bzw. H_2PtCl_6] in der zehnfachen Menge A. (D. 0.823), filtriert, dampft über gelindem Feuer bis auf $^1/_6$ ab, fügt KCl hinzu, dampft vorsichtig ein, verd. mit etwa dem vierfachen Gew. W., gießt vom Nd. ab, vermischt mit gepulvertem KCl, sodaß 1 T. auf 4 T. des ursprünglich zur rohen Fl. verwendeten trocknen Chlorids kommt, gibt, wenn zum Lösen nötig, noch mehr W. hinzu, dampft über mäßigem Feuer bis auf etwa den dritten Teil ein, läßt erkalten, zerstößt die gewöhnlich aus braunen Kristallen bestehende M., gießt die überstehende noch braunere und sehr saure Fl. ab, löst die zerstoßenen Kristalle in W., dampft die Lsg. abermals bis auf $^1/_3$ ab (zuletzt bei sehr gelindem Feuer), läßt erkalten, wäscht mit sehr wenig W. und läßt ohne Erwärmen in der Leere verdunsten. Aus den abgegossenen Fll. lassen sich noch weitere Kristalle, aber nur schwierig rein, erhalten. W. C. Zeise (*De chlorido platinae et alcohole vini sese invicem permutantibus nec non de novis substantiis inde oriundis commentatio, Universitätsprogramm, Kopenhagen* **1830**; *Pogg.* **21**, (1831) 517 [I]). Diese Darst.-Methode ist etwas unsicher. Besten Falls ist die Ausbeute aus 10 g H_2PtCl_6 nur 2 g. S. M. Jörgensen (*Z. anorg. Chem.* **24**, (1900) 164). — 3. Kann wie das entsprechende NH_4-Salz erhalten werden. Oder man erwärmt 25 g krist. Na_2PtCl_6 mit 250 ccm abs. A. 16 Stunden [s. die Darst. von $[Pt(NH_3)_4][Pt(C_2H_4)Cl_3]_2]$, wodurch 4.91 g NaCl (ber. 5.21 g) abgeschieden werden, filtriert, versetzt mit der Lsg. von 3.3 g KCl in 70 ccm W., erwärmt schwach bis zum Klarwerden, verdampft auf dem Wasserbade in CO_2 bis auf 125 ccm und verdunstet in CO_2 neben $CaCl_2$. Ausbeute an lufttrocknen Kristallen nach zweimaligem Waschen mit wenig W. 15.05 g. Man krist. aus lauwarmem sehr schwach salzsaurem W. neben $CaCl_2$ in CO_2 um, wobei 1.56 g K_2PtCl_6 entfernt werden, und man 11.68 g reines Salz (ber. 17.2 g) erhält. Jörgensen (*a. a. O.*, 167).

Nach (1) und (2) zitronengelbe, BIRNBAUM, ZEISE (I, 513), nach (3) gelbe ziemlich schwach pleochroitische Kristalle. O. B. BÖGGILD bei JÖRGENSEN. Fast völlig durchsichtig. ZEISE (I). Hemiprismatisch. Winkel zwischen den Säulenflächen 103° 58′, zwischen den Säulenflächen und der Endfläche 112° 5′. G. FORCHHAMMER bei ZEISE (I). Monoklin hemimorph (Groth's sphenoidische Klasse). a : b : c = 0.6374 : 1 : 0.8637 (bzw. nach GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, 1, 379) 1.2748 : 1 : 0.8637). β = 95° 29½′. Beobachtete Flächen a{100}, b_1 $\{0\bar{1}0\}$, m{120}, m_1 $\{1\bar{2}0\}$, {340}, t{102}, p$\{10\bar{2}\}$, f{106}, $\{\bar{2}01\}$, {302}, {7.0.10}, u{146}, $\{\bar{2}54\}$, v_1 $\{\bar{2}\bar{5}4\}$. [Abbildungen im Original.] (100) : $(1\bar{2}0)$ = *51° 45½′, (102) : $(\bar{1}20)$ = *67° 41′, (102) : $(\bar{1}02)$ = *68° 9′, (100) : (102) = 52° 9½′, (100) : $(10\bar{2})$ = 59° 43′, $(10\bar{2})$: (120) = 71° 47½′, (100) : (342) = 40° 24′, (201) : (100) = 19° 29′, (302) : (100) = 24° 58½′, (7.0.10) : (100) = 43° 10′, (106) : (100) = 72° 1′, (146) : (102) = 34° 31′, (146) : (120) = 57° 9′, (146) : $(\bar{1}02)$ = 54° 41′, (146) : $(\bar{1}20)$ = 77° 54′, $(\bar{2}\bar{5}4)$: $(\bar{1}00)$ = 68° 12′, $(\bar{2}54)$: $(\bar{1}20)$ = 108° 3′, $(\bar{2}54)$: $(1\bar{2}0)$ = 39° 2′. Zwillinge nicht beobachtet. Optisch zweiachsig mit negativem Charakter. Ebene der optischen Achsen senkrecht auf der Ebene durch die a- und c-Achse. Sehr starke Doppelbrechung. D. 2.88. Härte 1 bis 2. Sehr schwache Spaltbarkeit nach {100}, {102} und vielleicht mehreren Querdomen. Sonst muschliger Bruch. [Weitere kristallographische und optische Angaben im Original.] BÖGGILD. Metallischer zusammenziehender lange anhaltender Geschmack. ZEISE (I, 513). — Ueberzieht sich allmählich, besonders an der Luft und im Licht, mit einer schwarzen undurchsichtigen Kruste. ZEISE; BIRNBAUM. Verliert in trockner Luft etwas W.; wird in der Leere über H_2SO_4 bald opak, verliert das H_2O jedoch erst nach dem Zerreiben gänzlich. Erhitzen im offenen Gefäß (wohl nicht über 200°) schwärzt bald, entwickelt bei höherer Temp. HCl und ein entzündliches [mit rußender Flamme brennendes, BIRNBAUM] Gas [Aethylen, P. GRIESS u. C. A. MARTIUS (*Ann.* **120**, (1861) 325)] und verwandelt schließlich in eine graue Masse. ZEISE. Der Rückstand besteht aus Pt und KCl. BIRNBAUM. — Das wasserfreie Salz ist etwas hygroskopisch. ZEISE (I, 514). L. bei mäßiger Wärme in 5 T. W.; etwas weniger l. in A. zu einer gelben Lösung. ZEISE (I, 513). — Die wss. Lsg. wird schon bei etwa 90° zers., ZEISE (I, 515), beim Kochen unter Abscheidung eines schwarzen Pulvers getrübt. BIRNBAUM. Diese Zers. wird durch Ggw. von HCl, HNO_3, H_2SO_4 und bisweilen durch viel KCl verhindert. ZEISE. H reduziert die Lsg. und ebenso das trockne Salz. Beim Durchleiten von Cl durch die Lsg. tritt Geruch nach Ae. auf, bei Einw. von Cl auf das trockne Salz im Glasrohr unter Erwärmung erfolgt B. von HCl und von farblosen flüchtigen aromatisch riechenden Kristallen von „Chlorkohlenstoff". Br und J wirken auf die Lsg. ähnlich wie Chlor. ZEISE (I, 516). NH_3 und KOH geben Ndd. [Näheres im Original.] ZEISE (I, 515). NH_3 scheidet gelbe Flocken ab. BIRNBAUM. $AgNO_3$ fällt nur einen Teil des Cl, den Rest erst nach völliger Zers. der Verbindung. ZEISE (I, 516). — Gef. 5.32, 4.51, 4.74, 5.22, 5.17 u. 6.61 % H_2O, ZEISE (I, 533); 4.82, 4.68, 4.59 u. 4.80 (ber. 4.63). ZEISE (II.)

			BIRNBAUM.	
Pt	197.4	50.73	50.54	
C	24	6.17		5.98
H	4	1.03		1.21
Cl	106.5	27.37	27.41	
K	39.2	10.07		
H_2O	18	4.63	4.61	4.62
$[Pt(C_2H_4)Cl_3]K,H_2O$	389.1	100.00		

6. *Silbersalz.* QAg.(?) — Aus wss. K-Salz und 1 Mol. $AgNO_3$. — Gelblicher Nd. Beim Waschen mit A. von 96 % Tr. wird der Nd. zum Teil gel., zum Teil zers. und wiegt dann nach dem Trocknen an der Luft nur noch etwa die Hälfte des angewendeten K-Salzes. Dieses ist also viel löslicher in W. als $[Pt(NH_3)Cl_3]Ag$. NH_4Cl-Lsg. liefert AgCl und ein Filtrat, das mit $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ sogleich $Q_2[Pt(NH_3)_4]$ abscheidet. JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 179).

7. *Tetramminplatosalz.* $Q_2[Pt(NH_3)_4]$. — S. bei den Tetramminplatosalzen, [S. 446].

i[1.b]) *Kalium-Tribromoaethylenplatoat.* $[Pt(C_2H_4)Br_3]K,H_2O$. — Man löst Pt in einem Gemisch von HNO_3 und HBr, verdampft die Lsg. auf dem Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in A., erhitzt in einer Retorte mit aufsteigendem Kühler anhaltend, filtriert, wenn KBr keine Fällung mehr hervorruft, versetzt mit KBr, dampft zur Kristallisation ein und krist. aus möglichst wenig W. um. — Hellgelbe Nadeln. — Gef. 37.7 % Pt, 45.4 Br, 7.6 K, 4.2 H_2O (ber. 37.8, 45.9, 7.5, 3.5). C. CHOJNACKI (*Z. Chem.* [2] 6, (1870) 420).

i[2]) *Kalium-Trichloropropylenplatoat.* $[Pt(C_3H_6)Cl_3]K,H_2O$. — Man verfährt unter Anwendung von Propylen wie bei der Aethylen-Verb. [S. 652]. — Gelbe Tafeln. In Form und Verhalten der Aethylen-Verb. vollständig gleich. — Gef. 48.50 % Pt, 26.50 Cl, 4.64 H_2O (ber. 48.97, 26.42, 4.47). K. BIRNBAUM (*Ann.* **145**, (1868) 71).

i[3]) *Kalium-Trichloroamylenplatoat.* $[Pt(C_5H_{10})Cl_3]K,H_2O$. — Man kocht die Lsg. von $PtCl_4$ in Amylalkohol längere Zeit am Rückflußkühler, dest. den überschüssigen Amylalkohol bis auf etwa $^1/_6$ des ursprünglichen Vol. ab und scheidet aus der klaren braunen Fl. durch Schütteln mit einer konz. Lsg. von KCl den darin noch enthaltenen Amylalkohol ab, der sich in einer Schicht über der wss. Lsg. sammelt. An der Grenze dieser beiden Schichten bildet sich dann eine kristallinische M., die man aus möglichst wenig w. W. umkrist. — Gelbe glänzende, dem PbJ_2 ähnliche Blättchen. Der beim Eindampfen der wss. Lsg. schließlich erhaltene Brei von Kristallblättern zeigt u. Mk. dieselbe Form wie das Aethylen-Salz. Ungemein ll. in W. Längeres Kochen der wss. Lsg. treibt das Amylen vollständig aus und hinterläßt eine rote Lsg. von KCl und $PtCl_2$. K. BIRNBAUM (*Ann.* **145**, (1868) 73).

				BIRNBAUM.	
Pt	197.4	45.79	45.81	46.03	
5C	60	13.92			13.65
10H	10	2.32			2.98
3Cl	106.5	24.71	24.88		
K	39.2	9.10		9.34	
H_2O	18	4.16		4.25	4.42
$[Pt(C_5H_{10})Cl_3]K,H_2O$	431.1	100.00			

k) Tri-x-carboxylplatoate. **[Pt(CO)X$_3$]R.** k[1]) *Trichlorocarboxylplatoate.* **[Pt(CO)Cl$_3$]R = QR.** 1. *Amylaminiumsalz.* $QH.C_5H_{11}NH_2$. — *Bzw. Kohlenoxydplatinchlorid-Amylaminchlorhydrat.* $COPtCl_2,C_5H_{13}N.HCl$. — Man krist. das Gemenge von Amylaminchlorhydrat-Lsg. und HCl-Lsg. von $[Pt(CO)Cl_2]_2$ aus verd. HCl um und trocknet bei 100°. — Goldgelbe Bättchen. Schmp. 184°; bei weiterem Erhitzen Zers. Ziemlich ll. in HCl; sll. in A. und in Essigäther; etwas schwerer l. in Ae., Bzl. und Chloroform. W. zers. unter Schwärzung. F. MYLIUS u. F. FOERSTER (*Ber.* **24**, (1891) 2428).

			MYLIUS u. FOERSTER.	
Pt	194.8	46.68	46.50	
O	16	3.84		
3Cl	106.5	25.52		25.49
6C	72	17.26	17.64	
N	14	3.35	3.68	
14H	14	3.35	3.36	
$[Pt(CO)Cl_3]H.C_5H_{11}NH_2$	417.3	100.00		

2. *Aniliniumsalz.* $QH.C_6H_5NH_2$. — *Bzw. Anilinchlorhydrat-Kohlenoxydplatinchlorid.* $C_6H_7N.HCl,COPtCl_2$. — Man gibt Anilinchlorhydrat-Lsg. zu HCl-Lsg. von $[Pt(CO)Cl_2]_2$ und trocknet bei 100°. — Fettglänzende gelbe Blättchen. Schm. bei 210° bis 212° unter Schwarzfärbung und Gasentwicklung. Ziemlich ll. in w. HCl; wl. in den gebräuchlichen Mitteln; ll. in A. und in Essigäther. MYLIUS u. FOERSTER (*a. a. O.*, 2429).

			MYLIUS u. FOERSTER.
Pt	194.8	46.02	46.09
O	16	3.78	
3Cl	106.5	25.16	24.96
7C	84	19.84	19.87
N	14	3.31	3.39
8H	8	1.89	1.92
$[Pt(CO)Cl_3]H.C_6H_5NH_2$	423.3	100.00	

3. *Phenylhydraziniumsalz.* $QH.C_6H_5N_2H_3$. — *Bzw. Kohlenoxydplatinchlorid-Phenylhydrazinchlorhydrat.* $COPtCl_2,C_6H_5.N_2H_3.HCl$. — Man löst $[Pt(C_6H_5.N_2H_3)(CO)Cl_2]$ in h. HCl-Lsg. von $[Pt(CO)Cl_2]_2$ (beim Lösen in HCl allein erfolgt Spaltung in $[Pt(CO)Cl_2]_2$ und Phenylhydrazinchlorhydrat), läßt erkalten, krist. aus HCl-Lsg. von $[Pt(CO)Cl_2]_2$ um und trocknet in der Leere. — Orangegelbe Nadeln. Erhitzen auf 100° zers. allmählich. W. zers. Ll. in A. und Essigäther. Aus diesen Lsgg. in langen Nadeln. Wl. in Bzl., Ae. und CS_2. F. FOERSTER (*Ber.* **24**, (1891) 3764).

			FOERSTER.
Pt	194.8	44.44	44.23
O	16	3.66	
3Cl	106.5	24.29	24.13
7C	84	19.17	18.89
2N	28	6.39	6.55
9H	9	2.05	2.18
$[Pt(CO)Cl_3]H.C_6H_5N_2H_3$	438.3	100.00	

4. *Pyridiniumsalz.* $QH.C_5H_5N$. — *Bzw. Kohlenoxydplatinchlorid-Pyridinchlorhydrat.* $COPtCl_2,C_5H_5N.HCl$. — Aus der HCl-Lsg. der Bestandteile. Trocknen in der Leere. MYLIUS u. FOERSTER (*a. a. O.*, 2429). — 2. Aus der Lsg. von $COPtCl,C_5H_5N$ [s. dieses bei den Platiaken unbekannter Natur] in HCl. FOERSTER (*a. a. O.*, 3758). — 3. Aus $[Pt(C_5H_5N)(CO)Cl_2]$ und HCl bei Ggw. von etwas Alkohol. FOERSTER (*a. a. O.*, 3752). — Nach (1) goldgelbe stark glänzende durchsichtige Prismen. Aus verd. HCl umkristallisierbar. Längere Berührung mit W. schwärzt. MYLIUS u. FOERSTER.

			MYLIUS u. FOERSTER.	FOERSTER.
		nach	(1)	(2)
Pt	194.8	47.59	47.50	47.57
O	16	3.91		
3Cl	106.5	26.02	25.76	25.58
6C	72	17.59	17.76	
6H	6	1.47	1.57	
N	14	3.42	2.95	
$[Pt(CO)Cl_3]H.C_5H_5N$	409.3	100.00		

5. *Chinoliniumsalz.* $QH.C_9H_7N$. — *Bzw. Chinolinchlorhydrat-Kohlenoxydplatinchlorid.* $C_9H_7N.HCl,COPtCl_2$. — Aus den HCl-Lsgg. der Bestandteile. — Aus HCl hellgelbe Nadeln. Schm. bei 166°. Bei höherer Temp. Zers. Wl. und ziemlich beständig in wss. Mitteln; so ohne Zers. l. in w. W. Ll. in A. und in Essigäther. MYLIUS u. FOERSTER (*a. a. O.*, 2430).

			Mylius u. Foerster.	
Pt	194.8	42.41	42.54	
O	16	3.48		
3Cl	106.5	23.19		22.13
10C	120	26.13	26.22	
8H	8	1.74	1.88	
N	14	3.05	3.38	
$[Pt(CO)Cl_3]H.C_9H_7N$	459.3	100.00		

k[2]) *Tribromocarboxylplatoat. Pyridiniumsalz.* $[Pt(CO)Br_3]H.C_5H_5N$. — *Bzw. Pyridinbromhydrat-Kohlenoxydplatinbromid.* $COPtBr_2,C_5H_5N.HBr$. — 1. Man gibt die HBr-Lsgg. der Bestandteile zusammen und krist. aus HBr um. Mylius u. Foerster (*a. a. O.*, 2433). — 2. Man löst $COPtBr,C_5H_5N$ in HBr. Foerster (*a. a. O.*, 3761). — 3. Krist. unter allen Umständen beim Zusatz von HBr zur Lsg. der Base. Foerster (*a. a. O.*, 3752). — Nach (1) gelbe, Mylius u. Foerster, nach (2) orangerote, Foerster, Nadeln. Schm. bei 203° bis 205° ohne Zers. Ll. in A. Wasser zers., besonders beim Erwärmen. Mylius u. Foerster.

		Mylius u. Foerster.	Foerster.	
	Berechnet	Gefunden		
		nach (1)	(2)	(3)
Pt	35.88	35.53	35.82	36.03
Br	44.21	44.16		

k[3]) *Trijodocarboxylplatoate.* $[Pt(CO)J_3]R = QR$. 1. *Trimethylaminiumsalz.* $QH.(CH_3)_3N$. — *Bzw. Trimethylaminjodhydrat-Kohlenoxydplatinjodid.* $N(CH_3)_3HJ,COPtJ_2$. — Aus den Bestandteilen. — Orangegelbe schiefwinklige gewöhnlich zu Kristallskeletten geordnete Tafeln. Schm. bei 95° ohne Zers. unter B. eines beim Abkühlen wieder zu Kristallen erstarrenden Oels. W. löst leicht unter Zers. — Gef. 29.26% Pt (ber. 29.34). Mylius u. Foerster (*a. a. O.*, 2435).

2. *Kaliumsalz.* QK. — *Bzw. Kaliumjodid-Kohlenoxydplatinjodid.* $KJ,COPtJ_2$. — Man bringt $[Pt(CO)J_2]_2$ mit der ber. Menge KJ und wenig W. zusammen und verdampft die Lsg. in der Leere oder bei höherer Temp. — Gelbbraune blättrige Kristalle. Schm. zwischen 150° und 180° unter langsamer Zers. in CO, Pt und KJ. Sll. in W., A. und Ae.; unl. in Bzl. und Chloroform. NH_3 gibt mit der wss. Lsg. einen gelben Nd. (unl., aus A. kristallisierbar, l. in überschüssigem NH_3) und eine Lsg., die sich durch ausgeschiedenes Pt schnell dunkel färbt; aus dem Filtrat lassen sich kristallisierte Platinbasen gewinnen. Mylius u. Foerster (*a. a. O.*, 2435). [Analysen fehlen.]

k[4]) *Trirhodanatocarboxylplatoate.* $[Pt(CO)(SCN)_3]R = QR$. 1. *Ammoniumsalz.* QNH_4. — *Bzw. Ammoniumrhodanid-Kohlenoxydplatinrhodanid.* $[NH_4SCN,COPt(SCN)_2]$. — Darst. entsprechend der der K-Verb. — Leichtlöslich. Mylius u. Foerster (*a. a. O.*, 2438). [Nähere Angaben fehlen.]

2. *Kaliumsalz.* QK. — *Bzw. Kaliumrhodanid-Kohlenoxydplatinrhodanid.* $KSCN,COPt(SCN)_2$. — 1. Man gibt in kleinen Anteilen konz. HCl-Lsg. von $[Pt(CO)Cl_2]_2$ zu 10- bis 20%ig. KSCN-Lsg., so lange der zuerst gebildete amorphe Nd. sich noch wieder löst, kühlt genügend ab und trocknet in der Leere oder bei 100°. — 2. Man gibt Kristalle von $[Pt(CO)J_2]_2$ zu KSCN-Lsg. In dem Maße wie sie sich lösen, krist. die Verb. aus. Beim leichten Erwärmen der Mischung lösen sich die Kristalle unter Gasentwicklung. Aus der gelbroten Lsg. erhält man leicht $Pt(SCN)_2$. — Gelbe kleine nadelförmige Kristalle.

Ll. in A. Diese Lsg. färbt sich beim gelinden Erwärmen mit W. unter Gasentwicklung rot. Auch die Lsgg. in KSCN und HSCN entwickeln allmählich CO, färben sich rot und scheiden gleichzeitig einen dunkelroten amorphen, CO enthaltenden Nd. mit 65.9 % Pt, doch ohne K, aus. Mylius u. Foerster (*a. a. O.*, 2437).

			Mylius u. Foerster. (nach (1))						
Pt	194.8	44.69				44.86	44.74	44.37	
O	16.0	3.68							
3S	96.0	22.02			22.25				
4C	48.0	11.01	10.92						
3N	42.0	9.63		9.61					
K	39.1	8.97				8.80	8.18		
$[Pt(CO)(SCN)_3]K$	435.9	100.00							
CO		6.42							5.77

l) Tri-x-allylalkoholplatoate. **$[Pt(C_3H_5OH)X_3]R$.** l[1]) *Trichloroallylalkoholplatoat.* 1. *Cinchoniniumsalz.* $[Pt(C_3H_5OH)Cl_3]_2H_2.C_{19}H_{22}N_2O$. — Aus RK-Lsg. und Cinchoninsalz. — Blaßgelbes kristallinisches Pulver. — Gef. 38.88 % Pt (ber. 38.42). E. Biilmann (*Ber.* **33**, (1900) 2200).

2. *Kaliumsalz.* $[Pt(C_3H_5OH)Cl_3]K$. — Konnte in festem analysenreinen Zustand nicht isoliert werden, ist aber in der hellgelben Lsg. enthalten, die man durch Erhitzen von K_2PtCl_4 mit Allylalkohol in wenigen Minuten erhält, wie daraus hervorgeht, daß diese mit $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ die Verb. $R_2[Pt(NH_3)_4]$ [s. dieses] gibt. Das Rk.-Gemisch liefert durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temp. dunkelgelbe sll. Kristalle; durch Fällen mit viel A. einen weißen Nd. von KCl. Auch durch Eindampfen zur Trockne, Ausziehen mit A. und Verdunsten der Lsg. bei gewöhnlicher Temp. konnte nur ein nicht kristallisierbarer Sirup erhalten werden. Die Lsg. gibt beim Behandeln mit NH_3 nach Uebersättigen mit HCl und Zusatz von K_2PtCl_4 ein Gemisch von $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ mit einem dunkelroten Salz, das wohl gleichzeitig Allylalkohol und NH_3 im elektropositiven Rest enthält; bei genügend langer Behandlung mit NH_3 nur $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ (gef. darin 65.4 % Pt, ber. 65). Biilmann (*a. a. O.*, 2198, 2200).

3. *Tetramminplatosalz.* $[Pt(C_3H_5OH)Cl_3]_2[Pt(NH_3)_4]$. — S. bei den Tetramminplatosalzen, S. 446.

l[2]) *Tribromoallylalkoholplatoat.* 1. *Kaliumsalz.* $[Pt(C_3H_5OH)Br_3]K$. — Konnte nur im Gemenge mit KBr erhalten werden. — Aus Allylalkohol und K_2PtBr_4. Eindunsten im Exsikkator. — Dunkelrote prismatische Kristalle. E. Biilmann u. A. C. Andersen (*Ber.* **36**, (1903) 1569).

2. *Tetramminplatosalz.* $[Pt(C_3H_5OH)Br_3]_2[Pt(NH_3)_4]$. — S. bei den Tetramminplatosalzen [S. 447].

I^b. Platiniamminsalze.

$I^{b,1}$. Hexamminplatinisalze.

Verbindungen des Typus $[PtA_6]X_4$.

Ammoniakverbindungen.

$[Pt(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot\cdot} = R$.

1. *Allgemeines.* — Nachdem E. DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] 20, (1879) 378; 22, (1880) 257) beobachtet hatte, daß bei der Elektrolyse von $(NH_4)_2CO_3$- und Carbaminat-Lsgg. durch Wechselstrom an Platinelektroden komplexe Platinisalze entstehen, fand B. GERDES (*Ueber die bei Elektrolyse des carbaminsauren und kohlensauren Ammons mit Wechselströmen und Platinelektroden entstehenden Platinbasen, Dissert., Leipzig* 1882 [I]; *J. prakt. Chem.* [2] 26, (1882) 257 [II]), daß die Prodd. je nach den Tempp. verschieden sind, und daß unter 0° die Hexamminsalze gebildet werden. DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] 26, (1882) 277) betrachtete die Verbb. als *Ammonplatinidiammoniumsalze* $(X.NH_3)_2Pt^{IV}(NH_3.NH_3.X)_2$ und hob die Aehnlichkeit im Verhalten mit den Erdalkalisalzen hervor. Die richtige konstitutionelle Deutung gaben A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* 12, (1893) 54).

2. *Hydroxyd.* $R(OH)_4$. — Man kocht die Chlorid-Lsg. mit der äq. Menge von frisch gefälltem Ag_2O, filtriert noch h. und läßt erkalten. — Weiße hexagonale Täfelchen. Swl. in W. Die Lsg. reagiert stark alkal., zers. NH_4-Salze, absorbiert CO_2 aus der Luft unter B. des Karbonats und gibt mit Säuren Ndd. der betreffenden Salze. GERDES (I; II, 268).

3. *Nitrat.* $R(NO_3)_4$. — Aus dem Karbonat und HNO_3. — Farblose Nadeln. Ll. in W. HNO_3 fällt aus der Lsg. die Verb. wieder aus. — Gef. 36.13% Pt, 25.88 N (ber. 36.13, 25.55). GERDES (II, 267).

4. *Sulfat.* $R(SO_4)_2,H_2O$. — Man gibt H_2SO_4 oder die Lsg. eines Sulfats zur Lsg. eines Salzes der Hexamminreihe, dekantiert mit W. und trocknet. — Weißes mikrokristallinisches Pulver. Fast unl. in W. — Gef. 38.84% Pt (ber. 38.82). GERDES.

5. *Chlorid.* RCl_4. α) *Allein.* — Von P. KLASON (*Ber.* 28, (1895) 1483) nach seiner Theorie der hydratischen und anhydrischen Bindung des NH_3 als *Ammoniakchloramminoplatinaminchlorid*, $(NH_3)_2(ClNH_3)_2Pt(NH_3Cl)_2$, angesehen. S. a. S. H. CL. BRIGGS (*Proc. Chem. Soc.* 24, 94; *J. Chem. Soc.* 93, 1564; *C.-B.* 1908 II, 1337); J. A. N. FRIEND (*Proc. Chem. Soc.* 24, 122; *J. Chem. Soc.* 93, 1006; *C.-B.* 1908 II, 388). — Aus der Lsg. des Karbonats in verd. NaOH durch HCl. GERDES (*a. a. O.*, 257). — Weiße Nadeln, die sich allmählich in bernsteingelbe Rhomboeder verwandeln. Letztere bilden sich beim langsamen Erkalten der Lsg. unmittelbar. Bei 110° beständig. Zll. in Wasser. GERDES. Molarleitfähigkeit μ (Mittelwerte) bei den Verdd. v nach WERNER u. MIOLATI (*a. a. O.*; s. a. *Z. physik. Chem.* 14, (1894) 508):

v	250	500	1000	2000
μ	432.5	483.9	522.9	553.5

$PtCl_4$ und $AuCl_3$ geben swl. Ndd., ähnlich dem $(NH_4)_2PtCl_6$. GERDES.

		GERDES.			
Pt	44.79	44.77	44.69	44.72	
N	19.00				18.99
H	4.08				
Cl	32.13	31.95	31.79	32.05	
$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	100.00				

β) *Mit Platinichlorid.* $PtCl_4,RCl_4,2H_2O$. — Man fällt α) mit $PtCl_4$, wäscht den Nd. mit wenig W., darauf mit A. und trocknet an der Luft und dann bei 110°. — Gelbe kleine Oktaeder. Verliert bei 120° das H_2O und wird heller. Wl. in h. Wasser. GERDES (II, 266).

	Berechnet	GERDES. Gefunden		
Pt	48.41	48.61		
N	10.27		9.92	
Cl	34.72	37.74		
H_2O	4.40			4.05

6. *Karbonat.* $R(CO_3)_2$. — 1. Man elektrolysiert eine $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. unter Eiskühlung an Platinelektroden (7 × 2.5 cm) mit Wechselstrom (Primärstrom aus einer Batterie von 4 bis 6 Grove-Elementen) von 10 Polwechseln in der Sekunde 10 bis 12 Stdn. lang, wobei sich Gas entwickelt, filtriert den weißen Nd. ab, wäscht mit k. W., löst in wenig verd. NaOH, verd. mit W. und sättigt das Filtrat mit CO_2. — 2. Man fällt eine 0.1 %ige Lsg. des Chlorids mit einer noch verdünnteren Lsg. von Na_2CO_3. — Nach (1) weißes Pulver, nach (2) mkr. Oktaeder. Unl. in W.; das W. reagiert nach dem Kochen mit der Verb. alkal. GERDES (II, 257).

		GERDES.			
Pt	47.14		47.01*)		46.84*)
N	20.00	19.54		20.24	20.05
H	4.29		4.28		4.44
C	5.71		5.55		5.71
O	22.86				
$[Pt(NH_3)_6](CO_3)_2$	100.00				

*) Mittelwerte von mehreren Bestt.

$I^{b, 2}$. Tetramminplatinisalze.

A. Verbindungen des Typus $[PtA_4X_2]Y_2$.

A^1. *Ammoniakverbindungen.*

Uebersicht: X in $[Pt(NH_3)_4X_2]Y_2$ ist: a) OH, S. 661. — b) NO_2, S. 664. — c) NO_3, S. 665. — d) $^1/_2SO_4$, S. 666. — e) Cl, S. 667. — f) Br, S. 673. — g) J, S. 676. — h) $^1/_2CO_3$, S. 677.

a) Dihydroxotetramminplatinisalze. **$[Pt(NH_3)_4(OH)_2]Y_2 = RY_2$.** 1. *Nitrit.* $R(NO_2)_2$. — Aus dem Chlorid und der ber. Menge $AgNO_2$. — Beim Erhitzen detonierende ll. Nadeln. — Gef. 21.84 % Pt (ber. 21.62). O. CARLGREN u. P. T. CLEVE (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 47, (1890) 305; *Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 74).

2. *Nitrat.* $R(NO_3)_2$. — Nach GERHARDT (*Ann.* 76, (1850) 316) *neutrales Diplatinaminnitrat.* Hat die Formel $(HO)_2Pt(H_6N_2)_2.2HNO_3$. ODLING (*Ber.* 3, (1870) 687). — 1. Man löst $[Pt(NH_3)_4(OH)(NO_3)](NO_3)_2$ durch Kochen in NH_3 und läßt erkalten. GERHARDT. — 2. Durch Einw. von H_2O_2 auf $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$. CARLGREN u. CLEVE. — 3. Durch Einw. von $Ba(NO_3)_2$ auf das Sulfat. CARLGREN u. CLEVE. — Weißes amorphes Pulver, GERHARDT; verzweigte Aggre-

gate von rhombischen Tafeln. CARLGREN u. CLEVE. Verpufft beim Erhitzen heftig. CARLGREN u. CLEVE, unter Erglühen. H_2SO_4 bläut das trockne unter Entw. von roten Dämpfen. Ziemlich ll. in w. W., wl. in k., GERHARDT; l. in 343 T. k., 38 T. sd. Wasser. CARLGREN u. CLEVE. Verreiben mit HNO_3 liefert kein Aquosalz. WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 4097). Die mäßig konz. Lsg. gibt mit $(NH_4)_2C_2O_4$ schwere weiße Nadeln; mit Na_2HPO_4 weiße im Ueberschuß des Fällungsmittels l. Flocken; mit Na_2CO_3 einen leichten kristallinischen Nd., mit NH_4Cl keinen; mit HCl in der Kälte keinen, nach dem Kochen einen leichten weißen kristallinischen Nd. von $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$. GERHARDT.

			GERHARDT.	CARLGREN u. CLEVE.	
Pt	198	46.69	46.33	45.81	45.99
H	14	3.30	3.32		
N	84	19.81	20.24	20.37	
O	128	30.20			
$[Pt(NH_3)_4(OH)_2](NO_3)_2$	424	100.00			

3. *Sulfat.* RSO_4. α) *Wasserfrei.* — Nach CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* [2] 7, (1868) No. 6, 12) *Hydroxyloplatindiamminsulfat* mit der Formel:

$$\begin{matrix} HO \\ O \end{matrix} > Pt \begin{cases} (NH_3)_2OH \\ (NH_3)_2O \end{cases} . \quad (O \text{ und } (NH_3)_2O \text{ verbunden durch } SO_2)$$

— 1. Man kocht die Lsg. gleicher Aeqq. von $[Pt(NH_3)_4(OH)(SO_4)]_2SO_4,3H_2O$ und $Ba(OH)_2$, wobei sich $BaSO_4$ absetzt, und eine Spur NH_3 entweicht, filtriert und konz. durch Kochen die farblose oder schwach gelbliche Lsg., die weder $Ba(OH)_2$ noch NH_3, wahrscheinlich aber $[Pt(NH_3)_4(SO_4)](OH)_2$ enthält, da sie schnell CO_2 absorbiert, alkal. reagiert, Lsgg. von $CuSO_4$ blau fällt, diesen Nd., obwohl in geringer Menge, mit blauer Farbe wieder auflöst und $HgNO_3$ schwarz fällt. CLEVE. — 2. Aus $[Pt(NH_3)_4]SO_4$ durch H_2O_2. So neben γ). CARLGREN u. CLEVE (*a. a. O.*, 75). Scheidet sich, wenn die Lsg. des $[Pt(NH_3)_4]SO_4$ konz. und das H_2O_2 3%ig ist nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade ab. Man krist. aus W. um. So nur α). WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 4095). — 3. Man versetzt wss. $PtCl_4$ im Ueberschuß mit konz. stark ammoniakalischer $(NH_4)_2S_2O_8$-Lsg., löst durch vorsichtiges Erhitzen zuerst gebildetes $(NH_4)_2PtCl_6$ wieder auf, erhitzt weiter, bis die Lsg. sich kurz vor dem Sieden entfärbt und plötzlich die Verb. abscheidet, wäscht und trocknet bei 120°. So in weit besserer Ausbeute als nach (1) und (2). N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* **36** I, 364; *C.-B.* **1906** II, 492). — Die nach den verschiedenen Darstt. erhaltenen Salze sind dieselben. Das wasserhaltige ist labil und wird bei mehrmaligem Umkristallisieren entwässert. WERNER. — Nach (1) an den Gefäßwänden stark haftende, aus prismatischen Kristallen bestehende Halbkugeln, CLEVE; nach (2) kleine gut ausgebildete Prismen. CARLGREN u. CLEVE. Verliert über konz. H_2SO_4 oder bei 100° nicht an Gewicht. CLEVE. Swl. in sd. Wasser. CLEVE; CARLGREN u. CLEVE. Die elektrische Leitfähigkeit (μ), die in der Größenordnung mit der angegebenen Konstitution übereinstimmt (3 Ionen), beträgt bei 20° und den Verdd. v:

v	125	250	500	1000
μ	134.38	162.36	181.61	196.53

WERNER. HCl scheidet nicht $[Pt(NH_3)_4(SO_4)]Cl_2$, sondern $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ ab (gef. 47.46% Pt, 33.07 Cl; ber. 48.53, 34.79). CLEVE. $BaCl_2$ fällt das SO_4 vollständig, CLEVE, CARLGREN u. CLEVE, (gef. 18.89% SO_3, ber. 20.21). CLEVE.

			Cleve. (1)	Carlgren u. Cleve. (2)			Werner. (2)		Tarugi. (3)
Pt	198	49.88	50.16	49.65	49.45		49.23	49.70	49.62
N	56	14.15	14.69				14.49		} 17.39
H	14	3.53							
O	48	12.13					} 24.88		
SO_3	80	20.21	19.94		20.70	20.65			24.17
$[Pt(NH_3)_4(OH)_2]SO_4$	396	100.00							

Die Zahlen von Carlgren u. Cleve und Werner für Pt und sämtliche von Tarugi sind Mittelwerte.

β) *Mit 1 Mol.* H_2O. — [S. hierzu die Bemerkung von Werner bei α).] — Aus der Mutterlauge von γ) [nach Darst. (2)] durch 3 %ig. H_2O_2. Geringe Ausbeute. — Farblose große tafelähnliche Kristalle. Verwittert über H_2SO_4 nicht. Verliert das H_2O bei 100°. Swl. in Wasser. — Gef. 49.78 % Pt, 14.77 N, 21.01 SO_3, 4.73 H_2O (ber. 49.55, 14.27, 20.38, 4.38). Carlgren u. Cleve (*a. a. O.*, 69).

γ) *Mit 4 Mol.* H_2O. — [S. hierzu die Bemerkung von Werner bei α).] — 1. Durch Umkristallisieren von α) aus W., Carlgren u. Cleve (*a. a. O.*, 69), Carlgren (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 47, (1890) No. 6), besonders nach Einsäen eines Kristalls von γ). Werner (*a. a. O.*, 4096). — 2. Bei Einw. von 3 %ig. H_2O_2 auf $[J(NH_3)_3Pt(NH)_2Pt(NH_3)_3J]SO_4,[Pt(NH_3)_4]SO_4$ [s. bei den mehrkernigen Platiaken] neben $[Pt(NH_3)_4(OH)J]SO_4,H_2O$. Carlgren u. Cleve (*a. a. O.*, 68). — Farblose gut entwickelte mehrere cm lange Nadeln mit schiefen Endflächen. Wird an der Luft und bei 100° wasserfrei. Carlgren u. Cleve. $BaCl_2$ fällt SO_4 quantitativ; in salzsaurer Lsg. neben $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$. Carlgren u. Cleve.

	Berechnet	Werner. Gefunden nach (1)		Carlgren u. Cleve. (2)			
Pt	49.60	49.57	49.44	49.66	49.59		
N	14.29	14.11				14.56	
SO_4	24.43	24.87					
SO_3	20.88			20.42	20.56		
H_2O	15.58	15.25					15.84

4. *Chloride.* α) RCl_2. — 1. Aus $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ und 3 %ig. H_2O_2. Carlgren u. Cleve (*a. a. O.*, 73). — 2. Durch Umsetzung des Sulfats mit $BaCl_2$. Carlgren u. Cleve. — Die nach beiden Methoden dargestellten Prodd. sind gleich. Werner (*a. a. O.*, 4097). — Farblose tafelförmige monokline kleine Kristalle. Carlgren u. Cleve. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.5310 : 1 : 0.6702. β = 100° 34′. Tafelig nach c{001}, mit m{110}, a{100}, o{11$\bar{1}$}, r{20$\bar{1}$}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *112° 48′; (110) : (001) = *84° 10′; (11$\bar{1}$) : (110) = *55° 17′; (001) : (100) = 79° 26′; (11$\bar{1}$) : (100) = 77° 51′; (10$\bar{1}$) : (20$\bar{1}$) = 54° 9′. Unvollkommen spaltbar nach m. Johansson (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 73). S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* 1906, I, 267). L. in etwa 49 T. sd., 206 T. k. Wasser. Carlgren u. Cleve. Elektrische Leitfähigkeit μ der wss. Lsg. bei 20° und den Verdd. v nach Werner:

v	125	250	500
μ	204.9	218.8	225.7

HCl gibt $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$. Carlgren u. Cleve. Uebergang in β) und Rückbildung daraus s. bei β). [Analysen auf S. 664.]

β) *Hydroxoaquotetramminplatinichlorid.* $[Pt(NH_3)_4(OH)(H_2O)]Cl_3$. — Man verreibt α) mit konz. HCl, bringt auf Thon und wäscht zur Entfernung der Säure mehrere Male mit abs. Aceton. — Verliert beim Liegen an der Luft HCl. Wenig W. zers. unter Abscheidung von α), viel W. löst mit stark saurer Rk. Werner.

α)	Berechnet	Carlgren u. Cleve. Gefunden			β)	Berechnet	Werner. Gefunden
Pt	52.95	52.64	52.86		Pt	46.17	46.22
N	15.25			15.60	N	13.31	13.52
Cl	19.28	19.25			Cl	25.19	25.16

5. *Bromid.* RBr_2. — Durch Zers. des Sulfats mit $BaBr_2$. Carlgren u. Cleve (*a. a. O.*, 74). — Von gleicher Kristallgestalt und gleichen Eigenschaften, gleichgültig ob aus dem wasserfreien Sulfat oder aus dem Tetrahydrat dargestellt. Werner (*a. a. O.*, 4097). — Farblose gut entwickelte kurze Prismen mit pyramidalen Endflächen. Wl. in sd. Wasser. Carlgren u. Cleve. Elektrische Leitfähigkeit bei 20° und den Verdd. v nach Werner:

v	125	250	500	1000
μ	204.7	217.4	226.5	235.5

— Gef. 42.53% Pt, 34.67 Br (ber. 42.64, 34.99). Carlgren u. Cleve.

6. *Jodid.* RJ_2. — Aus dem Sulfat und BaJ_2. — Mkr. sechsseitige Prismen. Wl. in sd. W. — Gef. 35.68 u. 35.40% Pt (ber. 35.38). Carlgren u. Cleve.

7. *Dichromat.* RCr_2O_7. — Man läßt H_2O_2 auf den Nd. aus $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ und $K_2Cr_2O_7$ wirken, wobei bei einer bestimmten Temp. sich lebhaft Gas entwickelt, die Fl. sich violett, braungelb, schwarzbraun färbt und die Verb. unter Entfärbung der Lsg. ausfällt, und wäscht mit sd. W. — Citronengelbes Pulver. Verpufft beim Erhitzen heftig. Swl. in k. und in sd. Wasser. — Gef. 38.47 u. 37.89% Pt 11.17 N, 20.38 Cr [ber. Zahlen fehlen]. Carlgren u. Cleve (*a. a. O.*, 75).

b) Dinitritotetramminplatininitrat. **$[Pt(NH_3)_4(NO_2)_2](NO_3)_2$.** — Nach Cleve (*Acta Upsal.* 6, (1866) V, 61) *Nitritoplatindiamminnitrat.* Nach Odling (*Ber.* 3, (1870) 687) $(NO_2)_2Pt(H_5N_2)_2.2HNO_3$. Hat nach E. A. Hadow (*J. Chem. Soc.* [2] 4, 345; *J. B.* 1866, 273) die Zus. $2Pt(NH_3)_4(NO_3)_2.N_2O_3.N_2O_5$. Ist analog der Verb. Hadow's $Pt(NH_3)_4Cl_2,NO,HCl$ [s. dieses bei den Platiaken unbekannter Natur] zusammengesetzt und hat die Konstitutionsformel

```
      H   NO3
      .
O = N — Pt{(NH3.NH3.NO3)2
      |
O = N — Pt{(NH3.NH3.NO3)2 .
      .
      H   NO3
```

Dies geht aus der Art der Darst. hervor und wird durch das chemische Verhalten bewiesen. E. Koefoed (*Om nogle Nitroso-Platinammoniakforbindelser, Dissert., Kopenhagen* **1894**, 35). — 1. Man leitet in wss. $[Pt(NH_3)_4]SO_4$ aus Stärke und HNO_3 bereitete Untersalpetersäuredämpfe. Cleve. — 2. Man säuert $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ mit HNO_3 stark an, leitet N_2O_3 hindurch und wäscht den dabei sofort abgeschiedenen schön blauen Nd. mit HNO_3. Hadow. — 3. Man gießt eine mit $NaNO_2$ versetzte Lsg. von $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ in mittelstarke HNO_3, wäscht mit HNO_3, dann mit A. und trocknet an der Luft. Koefoed. — 4. Aus $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ durch Erwärmen mit HNO_3, die N_2O_3 enthält, oder aus $[(OH)_2Pt_2(NH_3)_7](HCO_3)_4$ [s. bei den Platiaken unbekannter Natur] beim Erwärmen mit HNO_3. B. Gerdes (*J. prakt. Chem.* [2] **26**, (1882) 271, 272). — Nach (1) ultramarinblaues schweres Pulver aus kleinen Oktaedern, Cleve, nach (2) emailleblaue Dodekaeder, Hadow, nach (3) dunkelblaues kristallinisches, beim Trocknen etwas heller werdendes Pulver, Koefoed, nach (4) himmelblaue Oktaeder. Gerdes. Zers. sich beim Erhitzen mit äußerster Heftigkeit. Cleve. Läßt sich bei 100° unzers. trocknen. Hadow. Wird bei 120° noch nicht merklich verändert; bei 140° gelb, bei weiterem Erhitzen bräunlich. Der Gew.-Verlust bei 143° in 15 Stunden beträgt 8.91%, in 9 Stunden bei 150° 10.92% (ber. für die Rk. $3(NO_2)H_2(NO_3)_2(Pt(NH_3)_4(NO_3)_2)_2 = 3(NO_3)_3Pt(NH_3)_6(NO_3)_3$

$+8N+6H_2O+4NH_3$: 10.00%). Verpufft bei 170° plötzlich. KOEFOED. L. in k. W. unter Entw. von NO, wobei die Fl. grünlich wird. Beim Umkristallisieren bildet sich weißes $[Pt(NH_3)_4(OH)(NO_3)](NO_3)_2$. CLEVE. Ll. in k. W. mit blauer Farbe und Geruch nach N_2O_3. HADOW. W. [beim Kochen, KOEFOED] zers. zu $[Pt(NH_3)_4(OH)(NO_3)](NO_3)_2$, GERDES, nach $(NO_2)_2H_2(NO_3)_2(Pt(NH_3)_4(NO_3)_2)_2 = [Pt(NH_3)_4](NO_3)_2 + [Pt(NH_3)_4(OH)(NO_3)](NO_3)_2 + N + NO + HNO_3$. KOEFOED. Die wss. Lsg. gibt bei gelindem Erwärmen N_2O_3 ab und enthält dann neben überschüssiger HNO_3 die Ausgangs-Verb., $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$. HADOW. Dies erscheint sehr fraglich. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, *6. Aufl.*, III, 1144). L. in NaOH unter Entw. von N und B. einer Fl., aus der durch HNO_3 das ursprüngliche Salz gefällt wird, während durch Uebersättigen mit HNO_3 und Zusatz von A. ein Nd. fällt, der nach dem Filtrieren, Lösen in W., schwachen Ansäuern mit HNO_3 und Eindampfen sich als $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ (gef. 50.37% Pt, ber. 50.38) erweist. NaCl führt in salzsaurer Lsg. in $Pt(NH_3)_4Cl_2,NO,HCl$ [s. dieses bei den Platiaken unbekannter Natur] über. KOEFOED (*Dissert.*, 37).

			CLEVE.	HADOW.	KOEFOED.
Pt	198	41.06	41.25	40.8	40.95
12H	12	2.49	2.58		
8N	112	23.35	22.59	24.3	
10O	160	33.20			
$[Pt(NH_3)_4(NO_2)_2](NO_3)_2$	482	100.00			

Die Analysenproben waren über konz. H_2SO_4 getrocknet. Das Prod. von CLEVE enthielt noch 1.45% SO_3 als unzers. Sulfat. — HADOW bestimmte die durch das Salz absorbierbare Menge O zu 6.2% (ber. 6.6).

c) Dinitratotetramminplatinisalze. **$[Pt(NH_3)_4(NO_3)_2]Y_2 = RY_2$.**
1. *Nitrat.* $R(NO_3)_2$. — Molarleitfähigkeit einer 1 g-Mol. in 1000 l enthaltenden Lsg. bei 25°: 234.4. A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 507).

2. *Chlorid.* RCl_2,H_2O. — Nach CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) V, 82) *Nitratoplatindiamminchlorid.* Nach ODLING $(NO_2)_2Pt(H_5N_2)_2.2HCl$. — In der heißen gesättigten Lsg. von $[Pt(NH_3)_4(OH)(NO_3)](NO_3)_2$ erzeugt konz. HCl sogleich einen weißen Nd., den man aus h. W. umkrist. Von andern mikrokristallinischen Prodd., die vielleicht von ungenügend gereinigtem Ausgangsmaterial herrühren, durch Herauslösen und Umkristallisieren zu reinigen. Abpressen zwischen Papier. — Ziemlich große schwere gut ausgebildete Kristalle, anscheinend spitze Rhomboeder. Bei 100° wasserfrei (gef. 3.52% H_2O, ber. 3.76). Ziemlich l. in k., sll. in h. W. NH_4Cl fällt nicht. K_2CrO_4 scheidet $RCrO_4$ [s. dieses] ab. $AgNO_3$ fällt schon in der Kälte das Cl quantitativ als AgCl (gef. 14.74, ber. 14.81% Cl). Konz. H_2PtCl_6 bildet mit der konz. Lsg. $RPtCl_6,2H_2O$. CLEVE.

				CLEVE.	
Pt	198	41.34	41.49		41.57
12H	12	2.50			
6N	84	17.54		17.23	
6O	96	20.05			
2Cl	71	14.81	15.13		15.25
H_2O	18	3.76	3.49		3.55
$[Pt(NH_3)_4(NO_3)_2]Cl_2,H_2O$	479	100.00			

3. *Platinichlorid.* $RPtCl_6,2H_2O$. — Nach CLEVE (*a. a. O.*, 85) *Nitratoplatindiamminchloroplatinat.* — Die h. konz. Lsg. von RCl_2,H_2O scheidet auf Zusatz von konz. möglichst säurefreier H_2PtCl_6-Lsg. nach dem Erkalten citronen-

gelbe schwere kleine, aber sehr gut ausgebildete rhombische Tafeln ab, die durch Abpressen zwischen Papier getrocknet werden und bei 100° wasserfrei werden. CLEVE.

				CLEVE.	
6N	84	10.04		10.10	10.06
$H_{12}O_6$	108	12.92			
2Pt	396	47.31	47.67		
6Cl	213	25.43	25.55		
$2H_2O$	36	4.30	4.18		
$[Pt(NH_3)_4(NO_3)_2]PtCl_6,2H_2O$	837	100.00			

4. *Karbonat. Mit Karbonatotetramminplatinikarbonat.* $RCO_3,[Pt(NH_3)_4(CO_3)]CO_3$.(?) — S. $[Pt(NH_3)_4(NO_3)(CO_3)]_2CO_3$ bei den Salzen des Typus $[PtA_4XY_2]Z$, S. 692.

5. *Chromate.* α) $RCrO_4$. — Nach CLEVE (*a. a. O.*, 64) *Nitratoplatindiammin-chromat.* — Man fällt überschüssiges K_2CrO_4 mit RCl_2,H_2O und trocknet bei 100°. — Hell citronengelber glänzender Nd. Detoniert stark und mit Feuererscheinung beim Erhitzen. Fast unl. in W. Cu und H_2SO_4 liefern die Rk. auf HNO_3. — Gef. 38.39% Pt, 9.96 Cr (ber. 39.08, 10.36). CLEVE.

β) RCr_2O_7. — Nach CLEVE (*a. a. O.*, 65) *Nitratoplatindiammindichromat.* — Aus der heißen konz. Lsg. von $[Pt(NH_3)_4(OH)(NO_3)](NO_3)_2$ durch $K_2Cr_2O_7$. — Orangerote platte und zweiflächig zugespitzte Prismen. Detoniert sehr heftig beim Erhitzen. CLEVE (*a. a. O.*, 65).

				CLEVE.	
Pt	198	32.61	32.81		
6N	84	13.84			14.09
2Cr	105	17.30	16.83	16.85	
$H_{12}O_{13}$	220	36.25			
$[Pt(NH_3)_4(NO_3)_2]Cr_2O_7$	607	100.00			

d) Sulfatotetramminplatinisalze. $[Pt(NH_3)_4(SO_4)]Y_2 = RY_2$.

1. *Hydroxyd.* $R(OH)_2$.(?) — Man neutralisiert $Pt(SO_4)_2$ mit NH_3 und kocht einige Minuten, wobei sich die Fl. entfärbt und ein Nd. der Verb. ausfällt. — Blaßbraunes geschmackloses luftbeständiges Pulver. Verpufft schwach in der Hitze. Unl. in W. L. in h. H_2SO_4 und HCl. Sd. KOH zersetzt. E. DAVY (*ds. Handb., 6. Aufl.*, III, 1105).

2. *Sulfat.* α) *Allein.* RSO_4,H_2O. — Nach CLEVE (*a. a. O.*, 60) *Sulfatoplatindiamminsulfat.* — Man verreibt $[Pt(NH_3)_4(OH)(NO_3)](NO_3)_2$ mit konz. H_2SO_4, fällt die farblose Fl. mit W. und trocknet den Nd. über konz. H_2SO_4. Scheint sich auch aus $[Pt(NH_3)_4(OH)(SO_4)]_2SO_4,3H_2O$ bei ähnlicher Behandlung zu bilden. — Weiß, amorph. Verliert bei 100° $^2/_3$ Mol. H_2O (gef. 1.3%, ber. 1.25), bei 120° nichts weiter; schwärzt und zers. sich bei 130°. CLEVE.

			CLEVE.	
Pt	198	41.59	41.41	41.52
4N	56	11.75		
$2SO_3$	160	33.63	33.98	
14H	14	2.94		
3O	48	10.08		
$[Pt(NH_3)_4(SO_4)]SO_4,H_2O$	476	100.00		

β) *Mit Dichlorotetramminplatinisulfat.* $RSO_4,[Pt(NH_3)_4Cl_2]SO_4$.(?) — S. $[Pt(NH_3)_4Cl(SO_4)]_2SO_4$ bei den Salzen des Typus $[PtA_4XY_2]Z$, S. 692.

γ) *Mit Dibromotetramminplatinisulfat.* $RSO_4,[Pt(NH_3)_4Br_2]SO_4,H_2O$.(?) — S. $[Pt(NH_3)_4Br(SO_4)]_2SO_4,H_2O$ bei den Salzen des Typus $[PtA_4XY_2]Z$, S. 693.

e) Dichlorotetramminplatinisalze. $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Y_2 = RY_2$.

1. *Allgemeines.* — Die Reihe wurde entdeckt von Gros (*Ann.* 27, (1838) 245) im Laboratorium von Liebig. — Die Verbb. sind Salze einer Platinbase der Formel $PtCl_2N_4H_{10}$ ($+ 2HNO_3$ oder H_2SO_4 oder $H_2C_2O_4$ usw.) oder Doppelsalze der eigentümlichen Pt-Verb. $PtCl_2N_2H_4$, Platinchlorüramid, ($+ 2NH_4Cl$ oder $+ 2NH_4NO_3$ usw.). Doch steht das chemische Verhalten im Widerspruch zu dieser Annahme. Gros (*a. a. O.*, 254). S. a. die Notiz von Liebig bei Gros (*a. a. O.*, 254, *Fußnote*).

2. *Nitrat.* $R(NO_3)_2$. α) *Allein.* — Enthält nach Rammelsberg (*Handb. kryst. phys. Chem., Leipzig* **1881**, I, 376) 2 Mol. H_2O. — *Gros'sches Nitrat.* Nach Cleve *Chloroplatindiamminnitrat.* — Zusammenstellung der von verschiedenen Theoretikern der Verb. erteilten Formeln nach S. M. Jörgensen (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 155) [wobei die Zahl in ( ) hinter der Formel das für Pt angenommene Aeq.-Gew. angibt]:

Berzelius (1841): $Pt\bar{N}\bar{H}_2\bar{Cl} + \bar{N}\bar{H}_4\bar{Cl}$ (98.5)
Gerhardt (1856): $N_2H_4pt_2 + 2HCl$ (49.25)
Claus (1854): $2NH_3 + PtCl_2$ (98.5)
Weltzien (1856): $N[H.H.NH_4.Pt]Cl_2$ (98.5)
Kolbe (1856): $N[PtCl.NH_4.H_2]Cl$ (98.5)
Grimm (1856): $\left.\begin{matrix}PtCl\\H_3\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}N\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$ (98.5)
Bödeker (1862): $\begin{matrix}N\begin{cases}H_3\\pt\end{cases}\\N\begin{cases}pt\\H_3\end{cases}\end{matrix}\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ (49.25)
Schiff (1862): $N_2[(PtCl_2)(NH_4)_2H_4]Cl_2$ (197)
Blomstrand (1869): $Pt\begin{matrix}.Cl\\.NH_3.NH_3.Cl\\.NH_3.NH_3.Cl\\.Cl\end{matrix}$ (197)
Odling (1870): $Cl_2.Pt.(H_5N_2)_2.2HCl$ (197)
Kolbe (1870): $\left.\begin{matrix}\left[(PtCl_2)\begin{matrix}H_3N\\H_3N\end{matrix}\right]\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2$ (197)
Geuther (1870): $Pt\begin{cases}Cl_2\\NH_2(NH_4)Cl\\NH_2(NH_4)Cl\end{cases}$

1. Man erwärmt $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ mit [wenig, Raewsky (*Ann.* 68, (1848) 317)] HNO_3, wobei es braun wird und sich dann [unter Entw. von roten Dämpfen und B. einer smaragdgrünen Flüssigkeit, P. T. Cleve (*Acta Upsal.* 6, V (1866) 77)] in ein weißes Kristallmehl verwandelt, das man aus h. W. [mehrmals, Cleve] umkrist. Gros (*Ann.* 27, (1838) 245). Gleichzeitig scheidet sich Pt ab. Gros; jedoch nur, wenn das grüne $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ zuvor auf 200° bis 220° erhitzt worden war, wobei eine geringe Zers. eintritt. In diesem Fall läßt HNO_3 wenig Pt (30 mg auf 30 g $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$) ungel. Raewsky. Bei zu langem Kochen färbt sich die HNO_3 gelb durch etwas $(NH_4)_2PtCl_6$, das wegen viel geringerer Löslichkeit leicht von der Verb. zu trennen ist. Andere Nebenprodd. entstehen nicht. Gros. So wird dieses Salz nur sehr schwierig rein erhalten. Cleve. Gegen Raewsky bemerkt Peyrone (*Cimento* 2, 387; *J. B.* **1855**, 421), daß man bei Einw. sehr verschiedener Mengen rauchender HNO_3 auf $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ bei 100° immer die Verb. erhält. Nach Odling (*Ber.* 3, (1870) 686) wendet man statt $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ vorteilhafter $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ an. — 2. Man leitet einen schnellen Strom Cl in h. konz. Lsg. von $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$, die das Cl völlig absorbiert und nach einiger Zeit borsäureähnliche farblose oder schwach gelbliche Blätter absetzt, die aus h. W. umkrist. werden. Cleve. — 3. Man gießt h. wss. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ in mäßig konz. HNO_3. Hierbei entwickeln sich rote Dämpfe, und es scheidet sich ein dicker in der Säure fast unl. Brei der Verb. ab. Man trocknet das abgetropfte Salz bei etwa 140° und krist. aus W. um. Hadow (*J. Chem. Soc.* 4, (1866) 345). [Vgl. $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$.] — 4. Aus der Mutterlauge von nach (1) erhaltenem $[Pt(NH_3)_4(OH)Cl](NO_3)_2$ scheidet sich schwierig ein in sehr kleinen glänzenden Nadeln kristallisierendes Salz ab, Raewsky, das die vorliegende Verb. ist. Gerhardt.

Farblose oder blaßgelbe glänzende kurze [fast taflige, Cleve] Säulen, Gros, am Ende Domenflächen. Cleve. Aus W. weiße glänzende flache Prismen. Odling. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.7544 : 1 : 0.7190. β = 109°0'. Prismen von m{110} mit r{101}, ρ{10$\bar{1}$}, a{100}, c{001}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *71°0'; (101) : (001) = *34°30'; (101) : (100) = *36°30'. Rammelsberg (*Handb. Kryst., Leipzig* **1881**, I, 376).

Korrigiert von P. GROTH (*Chem. Krist.*, *Leipzig* 1908, II, 140). — Verknistert nach (4) beim Erhitzen, gibt NH_4Cl und H_2O ab und hinterläßt Platin. RAEWSKY. — Zll. in Wasser. ODLING. Lichtbrechungskoeffizient μ einer Lsg. der Konz. 2.712 (mit $D.^{14\cdot 1}_{4} = 1.01753$) für Li 1.33417, Na 1.33651, Tl 1.33848; Mol.-Refraktion für Na $\frac{\mu-1}{D}$ M (wo M = Mol.-Gew.) 105.4. Danach beträgt die Atom-Refraktion des Pt in dieser Verb. 37.7. [Näheres im Original.] N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 52, (1895) 515). Leitfähigkeit μ bei den Verdd. v (1 auf 1 g-Mol.) nach A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 509):

v	250	500	1000	2000
μ	204.2	222.0	233.8	243.7

— Ueberschüssiges NH_3 färbt die Lsg. hellgelb. Beim Verdunsten an der Luft bilden sich weiße, am Glase stark haftende, kaum kristallinische Krusten, die selbst in h. W. wl. sind, beim Erhitzen gelb werden, dann wie Schießpulver verpuffen und sich in HNO_3 unter Entw. von CO_2 auflösen. Dieser Körper enthält 46.25% Pt, 8.35 Cl, 3.53 H, ist daher vielleicht $3[Pt(NH_3)_4(OH)Cl](NO_3)_2,[Pt(NH_3)_4(OH)Cl]CO_3$ (ber. 46.41, 8.82, 3.05). Jedenfalls zeigt dieses Verhalten, daß die beiden Chloratome von $R(NO_3)_2$ ungleich stark gebunden sind. CLEVE (*a. a. O.*, 78). $Ca(OH)_2$ entwickelt mit dem festen sehr wenig, k. KOH mehr, sd. unter Auflösen reichlich NH_3. GROS. Das nach (4) verändert sich nicht mit k. KOH, wird mit W. gelb. Der entstehende Nd. löst sich beim Kochen unter reichlicher NH_3-Entw. RAEWSKY. Kocht man mit KOH, bis sich kein NH_3 mehr entwickelt, so scheidet sich ein weißes Pulver ab, das N, H, Pt und O, aber kein Cl enthält, bei 120° weißgrau wird, bei 250° unter reichlicher Gasentwicklung verpufft, und das l. in HNO_3, H_2SO_4, CH_3COOH, unl. in W. oder NH_3 ist. CLEVE. — H_2S fällt aus der wss. Lsg. erst nach längerer Zeit etwas S, der durch beigemischtes Pt bräunlichgelb gefärbt ist. Doch läßt sich so höchstens ½% Pt fällen. GROS. Gesättigte wss. SO_2 liefert $[Pt(NH_3)_4](HSO_3)_2,2H_2O$. CLEVE. Na_2SO_4 gibt $RSO_4,2H_2O$. [Vgl. $[Pt(NH_3)_4(OH)Cl](NO_3)_2$.] HADOW. KJ im Ueberschuß bildet $[Pt(NH_3)_4J_2]J_2$, in nicht genügender Menge kein Prod. von konstanter Zus. CLEVE (*a. a. O.*, 57). Na_2HPO_4 fällt $[Pt(NH_3)_4(PO_4)]Cl,2H_2O$. CLEVE (*a. a. O.*, 78). Alkalikarbonate schlagen aus der Lsg. weiße nach dem Waschen und Trocknen unter Aufbrausen in Säure l. Flocken nieder. GROS. Na_2CO_3 in großem Ueberschuß fällt $[Pt(NH_3)_4(OH)Cl]CO_3,H_2O$. $(NH_4)_2CO_3$ gibt je nach der Menge und Temp. wechselnde Prodd. S. $[Pt(NH_3)_4Cl(CO_3)]_2CO_3,[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$. CLEVE. K_2CrO_4 und $K_2Cr_2O_7$ fällen gelbe chlorhaltige Chromate. CLEVE (*a. a. O.*, 78). $AgNO_3$ trübt die Lsg. erst nach einiger Zeit weißlich; beim Erwärmen nimmt der Nd. zu, aber sein Ansehen ist von dem des AgCl verschieden. GROS. $AgNO_3$ trübt in der Kälte nicht das nach (4), RAEWSKY, nach (1) und nach (2) dargestellte Salz. Bei kürzerem Kochen scheidet sich aus beiden Präparaten die Hälfte des Cl als AgCl ab, und man erhält neben freier HNO_3 die Verb. $[Pt(NH_3)_4(OH)Cl](NO_3)_2$ (gef. in der aus (2) dargestellten 44.28% Pt, 9.34 Cl; ber. 44.75, 8.02). Bei mehrtägigem Kochen wird mehr AgCl abgeschieden. Vielleicht kann so das Cl völlig gefällt werden. CLEVE. H_2PtCl_6 schlägt die Verb. $[Pt(NH_3)_4Cl_2]PtCl_6$, $PtCl_2$ braunes $[Pt(NH_3)_4Cl_2]PtCl_4$ nieder. CLEVE (*a. a. O.*, 78).

			GROS.	CLEVE.		RAEWSKY.	
			(1)	(1)	(2)	(4)	
Pt	198	42.97	42.35	41.80	42.81	42.00	42.20
12H	12	2.60	2.77			2.43	2.50
2Cl	71	15.37	15.49	14.92	15.55	14.58	14.60
6N	84	18.23				17.90	
6O	96	20.83					
$[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$	461	100.00					

RAEWSKY's Formel enthält 1 At. O mehr.

β) *Mit Chlorokarbonatotetramminplatinikarbonat.* $R(NO_3)_2,[Pt(NH_3)_4Cl(CO_3)]_2CO_3.(?)$ — S. bei den Salzen des Typus $[PtA_4XY_2]Z$, S. 692.

3. *Sulfat.* RSO_4. α) *Allein.* α[1]) *Wasserfrei.* — Nach CLEVE *Chloroplatindiamminsulfat.* Nach C. WELTZIEN (*Ann.* **97**, (1856) 27) $N_2\{H_4(NH_4)_2Pt\}Cl_2,SO_4$. — 1. Man erhitzt das Nitrat (dargestellt durch Einleiten von Cl in $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$) stark mit konz. H_2SO_4. GERHARDT (*Ann.* **76**, (1850) 314). In der Kälte wird α[2]) erhalten, das aber schon beim Kochen der Fl. sich in α[1]) verwandelt. CLEVE (*Acta Upsal.* **6**, (1866) V, 91). — 2. Beim Erhitzen von α[2]) auf 100°. GROS (*Ann.* **27**, (1838) 250). — Schweres aus kurzen Säulen bestehendes Kristallpulver. GERHARDT. Wl. in k. und h. Wasser. CLEVE.

			GERHARDT.	CLEVE.	GROS.	GRIMM.
Pt	198	45.75	45.21	45.18	45.06	45.63
4N	56	12.94			12.89	
12H	12	2.78			2.84	
2Cl	71	16.36		16.10	16.40	15.52
SO_3	80	18.48		18.66	18.76	18.50
O	16	3.69				
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]SO_4$	433	100.00				

Die Zahlen bei GROS und GRIMM aus α[2]), das auf 100° erhitzt war. — GRIMM s. unter α[2]).

α[2]) *Mit 2(?) Mol. H_2O.* — *Sulfat* von GROS. — 1. $R(NO_3)_2$ oder RCl_2 lösen sich in w. verd. H_2SO_4 unter Entw. von HNO_3 oder HCl und setzen beim Erkalten Kristalle von α[2]) ab. GROS. — 2. Die h. und konz. Lsg. der beiden genannten Salze gesteht mit Na_2SO_4 zum Brei von Nadeln von α[2]). GROS. — Feine durchsichtige [dünne und platte, CLEVE] Nadeln. Verliert beim Erwärmen an der Luft [oder mit der Fl., vgl. α[1]), CLEVE] H_2O. GROS. Verliert kein H_2O neben H_2SO_4, bei 100° nach einem unvollständigen Versuch 2 Mol. CLEVE. Wl. in k., zll. in h. W. Schießt aus der h. Lsg. unverändert an. HNO_3 und HCl im Ueberschuß liefern mit der h. Lsg. das Nitrat oder Chlorid, während H_2SO_4 in der Mutterlauge bleibt. Konz. H_2SO_4 färbt beim Erhitzen, ohne die Form zu verändern, dunkelrot. Auf Zusatz von W. oder beim Liegen an der Luft werden die roten Kristalle zunächst weiß und opak, dann allmählich wieder durchsichtig und farblos. Normale Ba-Salze fällen SO_4'' aus der neutralen Lsg. vollständig (gef. 18.50% SO_3, ber. 18.48) [nach GROS ist zur Fällung Zusatz von HNO_3 oder HCl erforderlich]. Ag-Salze erzeugen erst nach längerem Kochen eine Trübung. C. GRIMM (*Ann.* **99**, (1856) 85).

β) *Mit Sulfatotetramminplatinisulfat.* $RSO_4,[Pt(NH_3)_4(SO_4)]SO_4.(?)$ — S. $[Pt(NH_3)_4Cl(SO_4)]_2SO_4$ bei den Salzen des Typus $[PtA_4XY_2]Z$, S. 692.

4. *Chlorid.* RCl_2. — *Platindiammoniumchlorid.* Nach CLEVE *Chloroplatindiamminchlorid*; WELTZIEN $N_2\{H_4(NH_4)_2Pt\}Cl_4$; W. ODLING (*Ber.* **3**, (1870) 687) $Cl_2Pt(H_5N_2)_2.2HCl$. S. a. S. H. CL. BRIGGS (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 94; *J. Chem. Soc.* **93**, 1564; *C.-B.* **1908** II, 1337) und J. A. N. FRIEND (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 122; *J. Chem. Soc.* **93**, 1006; *C.-B.* **1908** II, 388).

α) *Wasserfrei.* — Rotes trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$,$2NH_4Cl$, das GRIMM (*a. a. O.*, 95) beim Eindampfen der Lsgg. von $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ und NH_4Cl erhielt, ist die vorliegende, durch spurenweise Beimengungen rot gefärbte Verb., denn Kristallform und Löslichkeit sind dieselben, und $AgNO_3$ fällt nur die Hälfte des Chlors. N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] **52**, (1895) 188). — 1. Man verdunstet trocknes $R(NO_3)_2$ mit überschüssiger konz. HCl zur Trockne, wobei sich Cl und Untersalpetersäure entwickeln. GROS (*Ann.* **27**, (1838) 249). — 2. Man fällt $R(NO_3)_2$-Lsg. durch HCl oder ein Alkalichlorid. GROS. — 3. Man leitet Cl in die ziemlich konz. sd. Lsg. von $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, RAEWSKY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **22**, (1848) 278), bis die

Fl. sich zu röten anfängt. GRIMM (*a. a. O.*, 75). — 4. Im Gemenge mit grünem $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ aus den gemischten 95° w. Lsgg. von 4.14 g (1 Mol.) $PtCl_4$ in 60 ccm W. und 8.67 g (2 Mol.) $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ in 120 ccm W. Später als $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ aus sd. Lsgg. der genannten Mengen $PtCl_4$ und $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ in 100 und 350 ccm Wasser. A. COSSA (*Gazz. chim. ital.* 17, (1887) 6; *Atti di Torino* 22, (1887) 323). — 5. Man kocht trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ mit NH_3 und läßt das überschüssige NH_3 verdunsten. GERHARDT (*Ann.* 76, (1850) 312). — 6. Man fällt die mit HCl angesäuerte Lsg. von $[Pt(NH_3)_4(OH)_2]SO_4,4H_2O$, mit $BaCl_2$. So neben $BaSO_4$. O. CARLGREN u. P. T. CLEVE (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 69); CARLGREN *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 47, (1890) No. 6). — 7. Man setzt HCl zu $[Pt(NH_3)_4(OH)Cl](NO_3)_2$. GERHARDT. — 8. Man geht bei der Darst. von Platosammin-Verbb. von einem nicht völlig von $PtCl_4$ befreiten $PtCl_2$ aus, dampft das Filtrat vom grünen $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ ein und krist. das ziegelrote Pulver von trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $2NH_4Cl$ [s. oben die Kritik der GRIMM'schen Angabe von KURNAKOFF] aus h. W. um. H. u. A. EULER (*Ber.* 37, (1904) 2391).

Nach (1) und (2) weißes Kristallmehl. Aus sd. W. bei langsamem Abkühlen gelbliche durchsichtige reguläre Oktaeder. GROS. Nach (3) blaßcitronengelbes schweres Kristallpulver. GRIMM. Nach (8) teils rötlichgelbe Schuppen [α], teils okergelbes kristallinisches Pulver [β]. H. u. A. EULER. — Schm. KOH entwickelt NH_3 und hinterläßt Pt neben KCl. GROS. — Fast unl. in k. W., wl. in sd. GRIMM. — Leitfähigkeit bei den Verdd. v (1 auf 1 g-Mol.) 1000 und 2000: 228.9 und 240.6, wonach 2 At. Cl ionogen gebunden sind. A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* 12, (1893) 54; 14, (1894) 507). Aeq. Wanderungsgeschwindigkeit des Ions $^1/_2\,[Pt(NH_3)_4Cl_2]''$ (in Reziproken der Hg-Einheit bei 25°, μ_{128}) 54.3. G. BREDIG (*Z. physik. Chem.* 13, (1894) 235). — Ll. in h. konz. KOH unter vorübergehender orangeroter Färbung und starker Entw. von NH_3. Die nach längerem Kochen gebildete klare hellgelbe Lsg. setzt beim Erkalten KCl ab. Sehr viel W. fällt aus der Fl. weiße chlorfreie Flocken, die beim Erhitzen unter Hinterlassung von Pt stark detonieren. CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) V, 46). Ueberschüssige HNO_3 entwickelt beim Erhitzen Cl und Untersalpetersäure und verwandelt wieder in $R(NO_3)_2$. Vgl. (1). H_2S reduziert das in W. verteilte [gelöste, H. u. A. EULER] Salz unter Abscheidung von S zu $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, THOMSEN (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1867, 231), das mit $BaPtCl_4$ grünes $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ liefert. Durch Versetzen der Lsg. mit konz. H_2SO_4 scheiden sich in der Wärme rote schön ausgebildete dünne flache Nadeln von RSO_4 aus. H. u. A. EULER. $AgNO_3$ im Ueberschuß fällt aus der wss. Lsg. sogleich einen Teil des Cl als AgCl, aber erst bei längerem Kochen sämtliches, GROS; ungefähr die Hälfte. H. u. A. EULER. Bei einige Minuten langem Kochen mit wenig überschüssigem $AgNO_3$ erfolgt die Rk.: $[Pt(NH_3)_4Cl_2 + 3AgNO_3 = [Pt(NH_3)_4(OH)Cl](NO_3)_2 + 3AgCl + HNO_3$. GERHARDT. Man erhält in der Kälte wie beim Kochen gewöhnlich die Hälfte des Cl als AgCl (gef. 17.75% Cl; ber. 17.37); jedoch schreitet die Zers. langsam weiter (gef. 18.90% Cl). GRIMM.

			GROS.	RAEWSKY.		GRIMM.
			(1) od. (2)	(3)		(3)
Pt	198	48.58	47.44	48.13	48.25	48.47
4N	56	13.74	13.74			
12H	12	2.94	2.99	3.10	3.00	
4Cl	142	34.74	33.75	33.48	34.00	34.76
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$	408	100.00	97.92			

	GERHARDT.		CALGREN u. CLEVE.	EULER.	
	(5)	(7)	(6)	(8, α)	(8, β)
Pt	48.33	48.50	48.23	48.7	48.4
N					
H	3.18	3.06			
Cl			34.80		
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$					

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Man leitet Cl in die k. Lsg. von $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ und trocknet bei 120°. Vgl. Darst. (3) von α). — Gelblich. Verliert beim Erhitzen H_2O. RAEWSKY.

			RAEWSKY.	
Pt	198	46.48	46.39	45.82
4N	56	13.17	14.07	13.96
4Cl	142	33.28	32.55	33.00
14H	14	3.30	3.51	3.34
O	16	3.77		
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2,H_2O$	426	100.00		

5. *Platinchloride. Bzw. Chloroplatate.* α) *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. — Nach GERHARDT *salzsaures Diplatosamminplatinchlorid.* Nach CLEVE *Chloroplatindiamminchloroplatinit.* — 1. Aus $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ und überschüssigem $PtCl_4$. REISET (*Ann. Chim. Phys.* [3] **11**, (1844) 429). — 2. Man versetzt eine möglichst neutrale Lsg. von $PtCl_4$ allmählich mit der Lsg. von $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) V, 27, 46). — 3. Man mischt 94° w. und in je 60 ccm W. 2.07 g $PtCl_4$ und 2.167 g $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ enthaltende Lsgg. und läßt erkalten. A. COSSA (*Atti di Torino* 22, (1887) 323; *Gazz. chim. ital.* **17**, (1887) 5). — 4. Man mischt sd. Lsgg. äquimolekularer Mengen von $PtCl_4$ (4.14 g) in 200 ccm W. und $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ (4.32 g) in 80 ccm W. und läßt erkalten. COSSA. — 5. Krist. aus der Lsg. von $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ in sd. $PtCl_4$-Lsg. REISET. — 6. Man versetzt die sd. Lsg. von RCl_2 mit wss. K_2PtCl_4. CLEVE. — 7. Aus $R(NO_3)_2$ und K_2PtCl_4. CLEVE. — 8. Bei Einw. von Cl auf $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ vor $RPtCl_6$. GERHARDT (*Ann.* **76**, (1850) 314). — Nach (1) rotbraunes Kristallpulver. REISET. Nach (3) rote deutliche (nach (4) noch viel deutlichere) Kristalle, u. Mk. monokline Prismen mit deutlichem Dichroismus. COSSA. Nach (5) rote stark glänzende kleine Kristalle. REISET. Nach (2), (6) und (7) braunrotes glänzendes schweres Pulver aus einseitig schiefen rhombischen Prismen. CLEVE. Wl. in Wasser. REISET; CLEVE. $AgNO_3$ bildet mit dem in W. verteilten hell rotbraune Flocken von Ag_2PtCl_4 und ein farbloses Filtrat, das beim Erhitzen AgCl absetzt und dann beim Erkalten wl. $[Pt(NH_3)_4(OH)Cl](NO_3)_2$ liefert. Hieraus, wie aus den Bildungsweisen (6) und (7) folgt, daß das Salz nicht, wie REISET und GERHARDT annahm, $[Pt(NH_3)_4]PtCl_6$, sondern die Verb. ist. CLEVE.

			REISET.	CLEVE.	REISET.	CLEVE.		GERHARDT.
			(1)	(2)	(5)	(6)	(7)	(8)
$4NH_3$	68	10.05	10.17		10.42			
2Pt	396	58.50	58.45	58.38	58.21	58.02	58.88	58.33
6Cl	213	31.45	31.43	31.75	31.51	30.42	30.66	
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]PtCl_4$	677	100.00	100.05		100.14			

GERHARDT fand außerdem 1.87% H (ber. 1.77). — Das nach (6) und (7) enthält eine geringe Menge grüner Nadeln (von $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$?). CLEVE.

β) *Platinichlorid. Bzw. Chloroplateat.* $RPtCl_6$. — Nach GERHARDT *zweifach salzsaures Diplatinamminplatinchlorid.* Nach CLEVE *Chloroplatindiamminchloroplatinat.* — 1. Beim Einleiten von Cl in eine wss. Aufschwemmung von $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ bildet sich zunächst $RPtCl_4$, dann die Verb. GERHARDT. — 2. Aehnlich

erzeugt Cl in wss. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ zunächst RCl_2, dann die Verb. C. GRIMM (*Ann.* 99, (1856) 74). — 3. Man mischt säurefreies Na_2PtCl_6 mit $R(NO_3)_2$ und trocknet neben H_2SO_4. CLEVE (*a. a. O.*, 47). — Nach (2) goldgelbe stark glänzende Kristallflitter, anscheinend quadratische Tafeln und Quadratoktaeder. GRIMM. Nach (3) ziemlich große, gut ausgebildete rechtwinklige Tafeln von der Farbe des $K_2Cr_2O_7$. Verliert bei 100° nicht an Gewicht. CLEVE. $AgNO_3$ scheidet bei kurzem Kochen nur ³/₄ des Cl (gef. 28.39%, ber. 27.92) als AgCl ab. GRIMM.

			GERHARDT.	GRIMM.	CLEVE.
			(1)	(2)	(3)
4N	56	7.49	7.60		
12H	12	1.61	1.96		
2Pt	396	52.95	51.50	51.48	52.77
8Cl	284	37.95	37.23	37.83	37.69
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]PtCl_6$	748	100.00	98.29		

Nach GERHARDT enthält das [wie getrocknete?] Salz noch 1 Mol. H_2O.

6. *Bromid.* RBr_2. — 1. Man versetzt mäßig konz. sd. Lsg. von $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ tropfenweise mit überschüssigem Br, verjagt den Ueberschuß an Br durch Kochen, läßt erkalten und trocknet bei 100°. RAEWSKY (*Ann.* 68, (1848) 321); CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) V, 54). — 2. Aus $R(NO_3)_2$ und NH_4Br. CLEVE. — Gelbes oder orangerotes Kristallpulver, RAEWSKY, von mkr. Doppelpyramiden. CLEVE. Swl. in Wasser. RAEWSKY; CLEVE. Viel rauchende HCl fällt aus der heiß gesättigten Lsg. $[Pt(NH_3)_4ClBr]Cl_2$. CLEVE. $AgNO_3$ bildet beim Erwärmen AgBr und AgCl. RAEWSKY. Die heiß filtrierte Fl. liefert beim Erkalten ein schweres Kristallpulver, wahrscheinlich ein Gemenge von $[Pt(NH_3)_4(OH)Cl](NO_3)_2$ und $[Pt(NH_3)_4(OH)Br](NO_3)_2$ (gef. 42.06 bis 41.83% Pt, 3.04 bis 1.86 Cl, 9.7 bis 12.3 Br, d. h. nahezu gleiche At. Pt und Cl + Br). CLEVE. Ag-Salze scheinen kein geeignetes Mittel, um eine „etwaige" Isomerie zwischen der Verb. und $[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2$ nachzuweisen. Denn anfangs gefälltes AgCl würde voraussichtlich sich mit dem an Pt gebundenen Br der Verb. unter B. von AgBr umsetzen. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1134).

			RAEWSKY.		CLEVE.	
			(1)		(1)	(2)
Pt	198	39.84	39.77	40.00	40.21	38.81
4N	56	11.27				
12H	12	2.42	2.40	2.42		
2Cl	71	14.28	14.00	14.26	13.84	11.98
2Br	160	32.19	32.47	31.96	31.46	34.55
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$	497	100.00				

7. *Karbonat. Nitrat-Karbonat mit Karbonatotetramminplatinikarbonat.* $R(NO_3)_2.RCO_3,[Pt(NH_3)_4(CO_3)]CO_3$.(?) — S. $[Pt(NH_3)_4Cl(CO_3)]_2CO_3$, $[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$ bei den Verbb. des Typus $[PtA_4XY_2]Z$, S. 692.

8. *Oxalat.* RC_2O_4. — 1. Aus der w. wss. Lsg. des Nitrats oder Sulfats fällt freie oder an Alkali gebundene Oxalsäure die Verb. GROS (*Ann.* 27, (1838) 252). — 2. Aus dem Nitrat und $(NH_4)_2C_2O_4$. CLEVE (*a. a. O.*, 93). — Weiße Körner. GROS. Schneeweißer voluminöser Nd., u. Mk. kleine nadelförmige Kristalle. CLEVE. Unl. in W. Ueberschüssige HNO_3 bzw. H_2SO_4 wandelt wieder in das Nitrat bzw. Sulfat um. GROS.

		Gros. nach (1)	Cleve. (2)	
Pt	46.61	45.79	46.40	
N	13.18	13.05		
H	2.83	2.99		2.64
Cl	16.66	16.65	16.56	
C	5.65	5.61		5.42
O	15.07			
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]C_2O_4$	100.00			

9. *Rhodanid.* $R(SCN)_2,3H_2O$. — Man gibt das Nitrat zu überschüssigem NH_4SCN und trocknet über H_2SO_4. — Orangegelber kristallinischer Nd. L. in h. W. mit gelber Farbe und unter schwacher Entw. von HCN. Cleve (*a. a. O.*, 57).

	Berechnet	Cleve. Gefunden			
Pt	41.24	41.15	41.40	41.52	
H	3.13				2.90
Cl	14.78		13.63	13.46	
S	13.34	13.25			
C	5.00				4.56

10. *Chromate.* α) $RCrO_4$. — Nach Cleve *Chloroplatindiamminchromat.* — Man fällt $R(NO_3)_2$ mit wss. K_2CrO_4 und trocknet bei 100°. — Citronengelbe wasserfreie fast unl. mkr. Nadeln. Cleve (*a. a. O.*, 94).

			Cleve.	
Pt	198	43.65	44.33	43.22
2Cl	71	15.65	15.85	
Cr	52 5	11.58		11.09
$4NH_3,O_4$	132	29.12		
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]CrO_4$	453.5	100.00		

β) RCr_2O_7. — Nach Cleve *Chloroplatindiamminbichromat.* — Aus den gemischten sd. gesättigten Lsgg. von $R(NO_3)_2$ und $K_2Cr_2O_7$ beim Erkalten. — Orangerote mkr. rhombische Tafeln. Cleve (*a. a. O.*, 99).

			Cleve.	
Pt	198	35.74	35.42	35.46
2Cl	71	12.81	12.81	
2Cr	104	18.95		18.67
$4NH_3,O_7$	180	32.50		
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cr_2O_7$	554	100.00		

f) Dibromotetramminplatinisalze. $[Pt(NH_3)_4Br_2]Y_2 = RY_2$. 1. *Nitrat.* $R(NO_3)_2$. α) *Allein.* — Nach Cleve *Bromoplatindiamminnitrat.* — Man tropft allmählich Br in konz. $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$-Lsg. und verjagt überschüssiges Br durch Kochen. Scheidet sich gewöhnlich erst nach einigen Sekunden ab. — Beim Erkalten der heiß gesättigten Lsg. dem PbJ_2 ähnliche Schuppen oder Blätter von fast tafligen vierseitigen durch Domenflächen begrenzten Prismen, anscheinend von der Form des $[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$. Zwischen 180° und 185° zers. unter Entw. brauner Bromdämpfe. Zll. in h., bedeutend schwieriger l. in k. W., mit stark gelber Farbe. KOH färbt in der Kälte orangerot und entwickelt kein NH_3; löst in der Hitze mit schwach gelber Farbe unter Entw. von NH_3. Versetzt man die k. Lsg. mit überschüssigem NH_3 und läßt freiwillig verdunsten, so bildet sich ein hellstrohgelbes amorphes voluminöses in W. fast unl. CO_2 enthaltendes Pulver. Bei

100° weist es 41.93% Pt, 16.46 Br, 16.18 N, 3.32 H auf und ist daher vielleicht $3[Pt(NH_3)_4(OH)Br](NO_3)_2,[Pt(NH_3)_4(OH)Br]CO_3$ (ber. 42.03, 16.98, 16.35, 2.76). Vgl. die entsprechende Cl-Verb. Wird die heiß gesättigte Lsg. mit NH_3 versetzt und eingedampft, so entsteht ein gelbweißes undeutlich kristallinisches Pulver, das in h. W. ll. schon in der Kälte durch $AgNO_3$ fällbar ist und 38.96% Pt, 27.68 Br, 14.67 N, 2.70 H enthält (vielleicht $[Pt(NH_3)_4(OH)Br](NO_3)Br$, ber. 39.21, 31.68, 13.86, 2.57). Alkalikarbonate geben verschiedene bromärmere Produkte, teils ohne, teils mit NO_3-Gehalt. NH_4Cl fällt RCl_2, NH_4Br rotes Bromid, Na_2HPO_4 die Verb. $[Pt(NH_3)_4(PO_4)]Br,2H_2O$. $K_4Fe(CN)_6$ färbt intensiv rot und scheidet nach einiger Zeit violette mkr. Oktaeder ab. $AgNO_3$ trübt in der Kälte schwach; scheidet beim Kochen viel AgBr ab; die heiß filtrierte Fl. liefert beim Erkalten $[Pt(NH_3)_4(OH)Br](NO_3)_2$, das erst bei sehr langem Kochen mit $AgNO_3$ zers. wird. Cleve (*Acta Upsal.* 6, (1866) V, 86).

			Cleve.
Pt	196	35.99	35.32
12H	12	2.18	2.42
2Br	160	29.09	29.64
6N	84	15.28	15.45
6O	96	17.46	
$[Pt(NH_3)_4Br_2](NO_3)_2$	550	100.00	

β) Mit Bromokarbonatotetramminplatinikarbonat. $2R(NO_3)_2,[Pt(NH_3)_4Br(CO_3)]_2CO_3$.(?) — S. bei den Verbb. des Typus $[PtA_4XY_2]Z$, S. 693.

2. *Sulfat.* RSO_4. *α) Allein.* — Nach Cleve *Bromoplatindiamminsulfat.* — Man tropft Br in h. wss. $[Pt(NH_3)_4]SO_4$, wobei sich die Verb. sogleich abscheidet, und trocknet über H_2SO_4. — Hellcitronengelbes schweres Kristallpulver aus kurzen schiefen vier- bis sechsseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung. Swl. in W. Eine hinreichende Menge Ag_2SO_4 scheidet das gesamte Br ab unter B. von $[Pt(NH_3)_4(OH)(SO_4)]_2SO_4,3H_2O$, die Hälfte der hierzu nötigen Menge liefert $[Pt(NH_3)_4Br(SO_4)]_2SO_4,H_2O$. $AgC_2H_3O_2$ bildet $[Pt(NH_3)_4(OH)(C_2H_3O_2)]SO_4,1^1/_2H_2O$, das bei Doppelzerss. SO_4 gegen andere Säurereste austauscht. Cleve (*a. a. O.*, 92; s. a. *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, (1868) No. 6, 15).

			Cleve.			
Pt	198	37.92	38.04	38.19		
4N	56	10.73				10.84
12H	12	2.30			2.47	
2Br	160	30.65		30.43		
SO_3	80	15.33	15.50			
O	16	3.07				
$[Pt(NH_3)_4Br_2]SO_4$	522	100.00				

β) Mit Sulfatotetramminplatinisulfat. $RSO_4,[Pt(NH_3)_4(SO_4)]SO_4,H_2O$.(?) — S. bei den Verbb. des Typus $[PtA_4XY_2]Z$, S. 693.

3. *Chlorid.* RCl_2. — Aus $R(NO_3)_2$ und NH_4Cl. — Gelbes Pulver aus mkr. Doppelpyramiden. $AgNO_3$ gibt beim Erwärmen neben AgCl auch AgBr, das Filtrat davon ein schweres Kristallpulver. [S. die Angaben bei $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$, S. 672.] Cleve (*a. a. O.*, 54).

	Berechnet	Cleve. Gefunden	
Pt	39.84	39.25	39.58
Br	32.19	33.11	32.29
Cl	14.28	13.41	13.50

4. *Bromid.* RBr_2. — Nach Cleve *Bromoplatindiamminbromid.* — 1. Man vermischt h. Lsgg. von NH_4Br und $R(NO_3)_2$ und trocknet den Nd. bei 100°.

CLEVE (*a. a. O.*, 48). — 2. Man läßt Br wiederholt auf $[Pt(NH_3)_4]SO_4$ in der Wärme wirken. A. WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 4095). — Nach (1) orangegelbe Fällung, aus h. W. bei langsamem Erkalten kleine diamantglänzende orangerote Doppelpyramiden. CLEVE. Nach (2) orangerote Kristalle. WERNER. Wl. in h. W. mit citronengelber Farbe. $AgNO_3$ scheidet bei kurzem Erhitzen AgBr ab; die heiß filtrierte Fl. liefert beim Erkalten ein schweres hellgelbes Kristallpulver, aller Wahrscheinlichkeit nach von $[Pt(NH_3)_4(OH)Br](NO_3)_2$. CLEVE.

			CLEVE.			
Pt	198	33.78	33.66		33.61	34.52
4N	56	9.56				
12H	12	2.05		2.51		
4Br	320	54.61	53.70		53.77	54.04
$[Pt(NH_3)_4Br_2]Br_2$	586	100.00				

5. *Phosphat.* $R(H_2PO_4)_2,2H_2O$. — Nach CLEVE *Bromoplatindiamminphosphat.* — Wird neben RBr_2 und $[Pt(NH_3)_4(PO_4)]Br,2H_2O$ durch Einw. von Br auf $4[Pt(NH_3)_4]HPO_4,5H_2O$ als das am leichtesten l. Salz erhalten. Man trocknet über H_2SO_4. — Citronengelbe ziemlich große flache Prismen oder Nadeln. Bei 100° wasserfrei (gef. 5.44 % H_2O, ber. 5.49). Zll. in h. Wasser. CLEVE (*a. a. O.*, 98).

			CLEVE.
Pt	198	30.17	29.74
2Br	160	24.39	25.05
P_2O_5	142	21.65	21.28
$4NH_3,4H_2O,O$	156	23.79	
$[Pt(NH_3)_4Br_2](H_2PO_4)_2,2H_2O$	656	100.00	

6. *Karbonat. α) Mit Karbonatotetramminplatinikarbonat.* $RCO_3,[Pt(NH_3)_4(CO_3)]CO_3,2H_2O$. (?) — S. $[Pt(NH_3)_4Br(CO_3)]_2CO_3,2H_2O$ bei den Verbb. des Typus $[PtA_4XY_2]Z$, S. 693.

β) Nitrat-Karbonat mit Karbonatotetramminplatinikarbonat. $R(NO_3)_2,RCO_3,[Pt(NH_3)_4(CO_3)]CO_3$. (?) — S. $[Pt(NH_3)_4Br(CO_3)]_2CO_3,2[Pt(NH_3)_4Br_2](NO_3)_2$ bei den Verbb. des Typus $[PtA_4XY_2]Z$, S. 693.

7. *Oxalat.* RC_2O_4. — Man fällt das Nitrat mit Oxalsäure-Lsg. (sofort). — Citronengelbes schweres Pulver aus rhombischen oder sechsseitigen Tafeln. Swl. in Wasser. CLEVE (*a. a. O.*, 94).

	Berechnet	CLEVE. Gefunden	
Pt	38.51	38.30	
H	2.34		2.43
Br	31.13	31.17	
C	4.67		4.97

8. *Dichromat.* RCr_2O_7. — Nach CLEVE *Bromoplatindiamminbichromat.* — Aus $R(NO_3)_2$ und h. konz. $K_2Cr_2O_7$ (sogleich). — Hellorangerotes schweres und wl. Pulver aus dünnen brandgelben rhombischen Tafeln, anscheinend isomorph mit der entsprechenden Cl-Verb. Verliert bei 100° nicht an Gew. Detoniert bei plötzlichem Erhitzen mit zischendem Geräusch. CLEVE (*a. a. O.*, 100).

				CLEVE.	
Pt	198	30.79	30.74	30.84	31.12
2Br	160	24.88	25.42		
2Cr	105	16.33		15.89	15.84
$4NH_3,O_7$	180	28.00			
$[Pt(NH_3)_4Br_2]Cr_2O_7$	643	100.00			

g) Dijodotetramminplatinisalze. **$[Pt(NH_3)_4J_2]Y_2$ = RY_2.**
1. *Nitrat.* $R(NO_3)_2$. — Nach Cleve *Jodoplatindiamminnitrat.* — Man versetzt wss. $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ mit überschüssiger Jodtinktur und trocknet über H_2SO_4. — Schwarzbrauner Nd., aus h. W. fast diamantglänzende schwarzbraune Schuppen und Blätter. Zll. in h. W. Die Lsg. ist dunkelbraun, in dickeren Schichten undurchsichtig; verliert beim Kochen J; wird beim Schütteln mit Hg unter Abscheidung von HgJ_2 farblos und setzt beim Verdunsten farblose Nadeln ab, wahrscheinlich von $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$. Stark überschüssiges NH_3 macht die braune Lsg. viel heller und fällt mkr. Oktaeder von $\left[\overset{J}{(NH_3)_3}Pt\overset{NH}{\underset{NH}{}}Pt\overset{J}{(NH_3)_3}\right](NO_3)_2,H_2O$ [bei den mehrkernigen Platiaken.] Cleve (*Acta Upsal.* 6, (1866) V, 89 [I]). NH_4Cl bildet keine Verbb., sondern nur Gemenge. Cleve (I, 57).

			Cleve.
Pt	198	30.74	30.61
12H	12	1.86	2.19
2J	254	39.43	39.29
6N	84	13.05	12.53
6O	96	14.92	
$[Pt(NH_3)_4J_2](NO_3)_2$	644	100.00	

2. *Sulfat.* RSO_4. — Nach Cleve *Jodoplatindiamminsulfat.* — $[Pt(NH_3)_4]SO_4$ vereinigt sich direkt mit J. — Sandelfarbenes Pulver aus kurzen schief rhombischen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung. Entläßt beim Erhitzen H_2O, SO_2 und J. Zwl.; färbt aber selbst in kleinen Mengen W. intensiv gelb; beim Kochen der Lsg. entweicht Jod. Cleve (I, 93).

			Cleve.
Pt	198	32.14	32.40
$4NH_3$	68	11.04	
2J	254	41.23	
SO_4	96	15.59	16.17
$[Pt(NH_3)_4J_2]SO_4$	616	100.00	

3. *Jodid.* RJ_2. *α) Allein.* — Nach Cleve *Jodoplatindiamminjodid.* — 1. Aus $[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$ und überschüssigem KJ. Trocknen über H_2SO_4. Cleve (I, 49; *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, (1868) No. 7, 1). — 2. Scheint sich auch aus $[Pt(NH_3)_4]J_2$ und J zu bilden. Cleve. — 3. Sehr leicht und schön: Fällen von $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ mit Kaliumtrijodid. S. M. Jörgensen (*ds. Handb.*, *6. Aufl.*, III, 1106). — Schwarze graphitähnliche Schuppen, u. Mk. rhombische, oft farnkrautartig vereinigte, bei großer Dünne dunkelbraun durchsichtige Tafeln. Bei 130° bis 140° zers. unter reichlicher Entw. von Joddämpfen. L. in W., besonders in sd. Hg scheidet beim Schütteln mit der Lsg. HgJ ab und liefert eine farblose Fl., aus der beim Einengen fettglänzende Schuppen, wahrscheinlich von $[Pt(NH_3)_4]J_2$, anschießen. Cleve. Kocht man einige Zeit, so liefert das Filtrat beim Erkalten $RJ_2,2HgJ_2$. Jörgensen. $AgNO_3$ scheidet allmählich sämtliches J als AgJ ab unter B. eines farblosen wl. Salzes. NH_3 färbt in der Kälte dunkelbraun, löst beim Kochen teilweise unter Hinterlassung von $\left[\overset{J}{(NH_3)_3}Pt\overset{NH}{\underset{NH}{}}Pt\overset{J}{(NH_3)_3}\right]J_2,H_2O$ [bei den mehrkernigen Platiaken]. Cleve.

					Cleve. (1)			Jörgensen. (3)
Pt	198	25.59	25.75	25.60		25.85		25.24*)
4N	56	7.24			6.96			
12H	12	1.55					1.65	
4J	508	65.62	65.87					65.63*)
$[Pt(NH_3)_4J_2]J_2$	774	100.00						

*) Mittelwerte.

β) *Mit Mercurijodid.* $2HgJ_2,RJ_2$. — B. s. bei α). — Citronengelbe Nadeln. JÖRGENSEN.

γ) *Mit Hydroxojodotetramminplatinijodid.* $RJ_2.[Pt(NH_3)_4(OH)J]J_2$. — Man verrührt $Pt(NH_3)_4Cl_2,NO,HCl$ [s. bei den Platiaken unbekannter Natur] mit konz. KJ-Lsg., filtriert die schwarze M. ab, wäscht mit W. und trocknet. — U. Mk. schwarze sehr kleine anscheinend reguläre Kristalle. Wl. in W. NaOH zers. ohne Entw. von N unter B. eines gelbroten Nd., der sich beim Erwärmen mit NaOH gelb löst. E. KOEFOED (*Om nogle Nitroso-Platinammoniakforbindelser, Dissert., Kopenhagen* 1894, 27).

h) Karbonatotetramminplatinikarbonat. $[Pt(NH_3)_4(CO_3)]CO_3 = RCO_3$. α) *Mit Dinitratotetramminplatinikarbonat.* $RCO_3,[Pt(NH_3)_4(NO_3)_2]CO_3.(?)$ — S. $[Pt(NH_3)_4(NO_3)(CO_3)]_2CO_3$ bei den Verbb. des Typus $[PtA_4XY_2]Z$, S. 692.

β) *Mit Dichlorotetramminplatininitrat und -karbonat.* $RCO_3.[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$, $[Pt(NH_3)_4Cl_2]CO_3.(?)$ — S. $[Pt(NH_3)_4Cl(CO_3)]_2CO_3,[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$ bei den Verbb. des Typus $[PtA_4XY_2]Z$, S. 692.

γ) *Mit Dibromotetramminplatinikarbonat.* $RCO_3,[Pt(NH_3)_4Br_2]CO_3,2H_2O.(?)$ — S. $[Pt(NH_3)_4Br(CO_3)]_2CO_3,2H_2O$ bei den Verbb. des Typus $[PtA_4XY_2]Z$, S. 693.

δ) *Mit Dibromotetramminplatininitrat und -karbonat.* $RCO_3.2[Pt(NH_3)_4Br_2](NO_3)_2$, $[Pt(NH_3)_4Br_2]CO_3.(?)$ — S. $[Pt(NH_3)_4Br(CO_3)]_2CO_3.2[Pt(NH_3)_4Br_2](NO_3)_2$ bei den Verbb. des Typus $[PtA_4XY_2]Z$, S. 693.

A[2]. *Aminverbindungen.*

Uebersicht: a) Alkylaminverbindungen, S. 677. — b) Alkylendiaminverbindungen, S. 678. — c) Pyridinverbindungen, S. 679. — d) Dichlorotetramethylpseudolutidostyrilo-platinichlorid-Chlorwasserstoff, S. 681.

a) Alkylaminverbindungen. $[Pt(C_nH_{2n+1}NH_2)_4X_2]Y_2$. a[1]) *Dichlorotetramethylaminplatinisalze.* $[Pt(CH_3NH_2)_4Cl_2]Y_2$. 1. *Nitrat.* $[Pt(CH_3NH_2)_4Cl_2](NO_3)_2.(?)$ — Wohl beim Kochen von $[Pt(CH_3NH_2)_4]PtCl_4$ mit HNO_3 (neben grauem Pt) in gelber Lsg. — Aus dieser bei hinreichender Konz. Kristalle. A. WURTZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] **30**, (1850) 462; *Ann.* **76**, (1850) 323).

2. *Chlorid.* $[Pt(CH_3NH_2)_4Cl_2]Cl_2$. — Hat die Formel $Cl_2.Pt(CH_3NH_2.CH_3NH_2.Cl)_2$. — Aus der alkal. Mutterlauge von $[Pt(CH_3NH_2)_4]PtCl_4$ nach Uebersättigung mit HCl bei langem Stehen. — Gelber Nd. aus rhomboidalen Tafeln. L. in sd. W. KJ liefert einen schwarzen kristallinischen Nd. — Gef. 42.35% Pt, 30.70 Cl (ber. 42.30, 30.80). S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 531).

a[2]) *Dichlorotetraaethylaminplatinisalze.* $[Pt(C_2H_5NH_2)_4Cl_2]Y_2$. 1. *Chlorid.* $[Pt(C_2H_5NH_2)_4Cl_2]Cl_2$. — Man bringt weißes [α] oder rotes [β] $[Pt(C_2H_5NH_2)_4]Cl_2$ mit der ber. Menge Chlorwasser in ein Kölbchen, verschließt sogleich, schüttelt öfters, läßt 2 Tage stehen und engt ein. — Gelblichgrün, blättrig-kristallinisch. — Gef. (α) 36.95% Pt, (β) 38.10 (ber. 37.72). H. WOLFFRAM (*Ueb. aethylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg* **1900**, 51).

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $[Pt(C_2H_5NH_2)_4Cl_2]PtCl_4$. — Aus überschüssigem Na_2PtCl_6 und $[Pt(C_2H_5NH_2)_4]Cl_2$ oder $[Pt(C_2H_5NH_2)_4][Pt(NH_3)Cl_3]_2$. — Dunkelgelbe hexagonale in W. zll. Blättchen. A. COSSA (*Z. anorg. Chem.* **2**, (1892) 187; *Gazz. chim. ital.* **22**, (1892) II, 620).

b) Alkylendiaminverbindungen. $[Pt(C_nH_{2n}(NH_2)_2)_2X_2]Y_2$.
b[1]) *Dichlorodiaethylendiaminplatinisalze.* $[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)_2Cl_2]Y_2 = RY_2$. 1. *Chlorid.* RCl_2. *α) Allein.* — Man leitet Cl in eine Lsg. von $[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)_2]Cl_2$. — Orangegelber kristallinischer Nd. [Nähere Angaben fehlen.] N. S. Kurnakoff (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 227).

β) Mit Diaethylendiaminplatochlorocuproat. $RCl_2,3[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)_2]CuCl_4,9H_2O$. Oder *mit Diaethylendiaminplatochlorid und -chlorocuproat.* $RCl_2,[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)_2]Cl_2,6[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)_2]CuCl_4,18H_2O$. — S. bei den Tetramminplatosalzen, S. 465.

2. *Cuprichlorid. Bzw. Chlorocuproat.* $RCuCl_4,H_2O$. — 1. Aus $CuCl_2$ und konz. RCl_2-Lsg. — 2. Aus den Mutterlaugen des Rk.-Prod. von $CuCl_2$ und $[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)_2]Cl_2$. — Grünlichgelbe dichroitische Tafeln. Bei 112° wasserfrei, trübe und undurchsichtig ohne Farbenwechsel. W. gibt einen schwach gefärbte Lsg., aus der $AgNO_3$ nur $^2/_3$ des Cl fällt (gef. 23.22 u. 23.43% Cl; ber. 23.32 ($= ^2/_3 \times 34.98$)). Swl. in HCl. Kurnakoff.

	Berechnet	nach	Kurnakoff. Gefunden (1)	
Pt	32.02		32.22	
Cu	10.35		10.27	
Cl	34.98	34.69		
H_2O	2.95	2.76		2.79

b[2]) *Dibromodiaethylendiaminplatinibromid.* $[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)_2Br_2]Br_2 = RBr_2$. *Mit Diaethylendiaminplatobromocuproat.* $RBr_2,3[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)_2]CuBr_4,8H_2O$. *Oder mit Diaethylendiaminplatobromid und -bromocuproat.* $RBr_2,[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)_2]Br_2,6[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)_2]CuBr_4,16H_2O$. S. bei den Tetramminplatosalzen, S. 466.

b[3]) *Dirhodanatodiaethylendiaminplatinirhodanid.* $[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)_2(SCN)_2](SCN)_2$. — Man versetzt eine Lsg. von $K_2Pt(SCN)_6$ in h. W. mit 2 Mol. Aethylendiamin. — Der sofort entstehende hellgelbe kristallinische Nd. wird beim Stehen an der Luft braun. Schmp. 141°. Unl. in W. und Säuren. L. beim längeren Kochen in Königswasser. — Gef. 35.82% Pt, 23.72 S (ber. 35.59, 23.43). H. Grossmann u. B. Schück (*Ber.* **39**, (1906) 1900).

b[4]) *Dichlorodipropylendiaminplatinichlorid.* $[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)_2Cl_2]Cl_2$. — Man leitet Cl in wss. $[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)_2]Cl_2$, wobei die Farbe hellgelb und schließlich orangefarbig wird, dampft ein und krist. aus h. W. um. — 2. Man dampft die Lsg. von 1 Mol. $[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)Cl_4]$ und 1 Mol. Propylendiamin zur Trockne ein und zerlegt den, wie es scheint, aus zwei verschiedenen Verbb. bestehenden Rückstand durch fraktionierte Kristallisation in diese beiden, wodurch man ein weißes [α] und ein gelbes [β] Prod. erhält. Ob isomere Verbb. vorliegen, konnte nicht entschieden werden. — 3. Erhitzen des Prod. nach (2, α) oder (2, β) mit Propylendiamin. — 4. Erhitzt man die Verb. mit überschüssigem Propylendiamin über freier Flamme, so scheidet sich aus der nach einiger Zeit erhaltenen Lsg. beim Eindampfen ein graurosa gefärbter Körper aus, der beim Umkristallisieren aus W. heller wird und die ursprüngliche Verb. ist. — Nach (3) bis (4) sollte versucht werden, ein Salz mit 3 Mol. Propylendiamin zu erhalten. — Nach (1) gelbliche prismatisch ausgebildete Kristalle. A. Werner (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 236, 241).

	Berechnet	Werner. Gefunden nach (1)	(2, α)	(2, β)	(3)	(4)
Pt	39.70	39.61	39.5	39.4	40.03	39.7
N	11.64	11.67				
Cl	29.23				28.8	

b[5]) *Dibromodipropylendiaminplatinichlorid.* $[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)_2Br_2]Cl_2$. — Man gibt 1 Mol. Br zu wss. $[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)_2]Cl_2$, konz. und krist. aus W. um. — Gelbe, in w. W. ll. Kristalle. — Gef. 33.55 % Pt, 9.85 N (ber. 33.50, 9.82). Werner (*a. a. O.*, 237).

c) Pyridinverbindungen. $[Pt(C_5H_5N)_4X_2]Y_2$. c[1]) *Dichlorotetrapyridinplatinisalze.* $[Pt(C_5H_5N)_4Cl_2]Y_2 = RY_2$. 1. *Nitrat.* $R(NO_3)_2$. α) *Allein.* $R(NO_3)_2,H_2O$. — Man chloriert eine Lsg. von $[Pt(C_5H_5N)_4](NO_3)_2$ lange unter Erwärmen. Das Cl wird nur sehr schwer unter Abscheidung von wenig RCl_2 aufgenommen, sodaß $[Pt(C_5H_5N)_4](NO_3)_2$ selbst nach einstündigem Kochen mit überschüssigem Cl beim Abkühlen wieder unverändert auskrist. Erst beim abermaligen Chlorieren unter längerer Erwärmung wird es völlig in die Verb. übergeführt. — Feine Nadeln. Bei 100° wird nur H_2O abgegeben. $AgNO_3$ fällt nicht. S. G. Hedin (*Om pyridinens platinabaser, Lund* 1886, 50; *Lunds Årsskr.* [II] 22, (1886/87) No. 23, 50).

	Berechnet		Hedin. Gefunden		
Pt	195	26.93	27.20	26.91	
2Cl	71	9.81	9.11		
H_2O	18	2.49			2.39
6N	84	11.60			11.58

β) $R(NO_3)_2,2HNO_3,2H_2O$. — 1. Man behandelt das Chlorid mit starker HNO_3 in der Wärme, wobei sich gelbrote Dämpfe entwickeln, und läßt verdunsten. — 2. Durch Zusatz von HNO_3 zu α). — Hellgelbe große prismatische Kristalle. Entwickelt schon bei 80° nitrose Dämpfe. Gibt bei 100° langsam die 2 Mol. HNO_3 ab und geht in α) über. — Verliert beim Umkristallisieren aus nicht salpetersaurer Lsg. mindestens einen Teil der HNO_3. Hedin (*a. a. O.*, 52).

			Hedin. (1)						(2)
Pt	195	22.47	22.32	22.51	22.48				25.55
20C	240	27.65					27.28	27.32	
2Cl	71	8.18			8.32				8.59
8N	112	12.90				13.08			
26H	26	3.00					2.96	2.94	
14O	224	25.80							
$[Pt(C_5H_5N)_4Cl_2](NO_3)_2,2HNO_3,2H_2O$	868	100.00							

2. *Chlorid.* $RCl_2,7H_2O$. — Man leitet Cl in eine Lsg. von $[Pt(C_5H_5N)_4]Cl_2$ und läßt freiwillig verdunsten. — Nadeln. Gibt bei 130° H_2O und Pyridin ab unter B. von trans-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$. Hedin (*a. a. O.*, 48).

	Berechnet		Hedin. Gefunden	
Pt	195	25.03	24.74	25.13
4Cl	142	18.23	17.67	
$2C_5H_5N,7H_2O$	284	36.46		36.44

3. *Platinchloride. Bzw. Chloroplatate.* α) *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4$. — Bei Einw. von überschüssigem Na_2PtCl_6 auf $[Pt(C_5H_5N)_4]Cl_2$ oder einem Derivat dieser Verb. entsteht zunächst $[Pt(C_5H_5N)_4]PtCl_6$ [s. dieses].

also das Platinichlorid der Plato-Verb., eine gelblich weiße amorphe Fällung, das sich durch intramolekulare Rk. in die vorliegende Verb., das Platochlorid der Platini-Verb., umwandelt. Die Umwandlung erfolgt bei gewöhnlicher Temp. allmählich, beim Erwärmen sofort. — Ziegelrote Kristalle. A. Cossa (*Atti dei Linc. Rend.* [4] 7, (1891); *Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 185).

β) *Platinichlorid. Bzw. Chloroplateat.* $RPtCl_6$. — 1. Aus $[Pt(C_5H_5N)_4]PtCl_6$ durch Chlorwasser. Läßt sich infolge seiner verschiedenen Löslichkeit von den isomeren Verbb. trans- und cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$ trennen. Hedin (*a. a. O.*, 49). — 2. Man läßt eine Lsg. von 1 g $[Pt(C_5H_5N)_4]Cl_2$ in wenig W. mit 50 ccm Chlorwasser in verschlossener Flasche 1 Stunde im Dunkeln stehen, fügt etwas über 1 Mol. H_2PtCl_6-Lsg. (1:10) zu, läßt 12 Stunden stehen, saugt ab und wäscht mit Alkohol. S. M. Jörgensen (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 367). — Nach (1) braunrote rechtwinklige Prismen, Hedin; nach (2) orangerote glänzende von cm-Länge und mm-Dicke, oft unter nicht ganz geraden Winkeln kreuzweise verwachsen. Jörgensen. Wl. in Wasser. Hedin. Waschen mit k. W. macht oberflächlich matt. Hedin.

	Berechnet		Hedin. Gefunden			Jörgensen.
			nach	(1)		(2)
2Pt	390	39.39	39.28	39.16	39.58	39.39
8Cl	284	28.61			27.63	28.69

4. *Pentachloropyridinplateat.* $R[Pt(C_5H_5N)Cl_5]_2,2H_2O$. — Man rührt $[Pt(C_5H_5N)_4][Pt(C_5H_5N)Cl_3]_2$ mit W. an, sättigt mit Cl, läßt mehrere Tage in verschlossener Flasche unter zeitweiligem Schütteln stehen, trennt durch Schlämmen mit k. W. vom Ausgangs-Prod. und trocknet über H_2SO_4. — Scharlachrote kurze dicke in k. W. fast unl. Prismen und Tafeln. — Gef. 38.44% Pt, 27.68 Cl (ber. 38.46, 28.01). Jörgensen.

c[2]) *Dibromotetrapyridinplatininitrat.* $[Pt(C_5H_5N)_4Br_2](NO_3)_2$. α) *Allein.* — 1. Man behandelt $[Pt(C_5H_5N)_4](NO_3)_2$ mit Br, krist. zur Reinigung von nicht veränderter Ausgangs-Verb., die sich früher ausscheidet, um und trocknet (wie auch bei (2) und (3)) im Exsikkator. — 2. Man erwärmt $[Pt(C_5H_5N)_4]Br_2$ mit verd. HNO_3, filtriert von dem zuerst ausgeschiedenen unbedeutenden hellbraunen Pulver ab und läßt freiwillig verdunsten. — 3. Durch Behandlung von β) mit Pyridin. — Braune tafelförmige, schnell verwitternde Kristalle. Riecht beim Erhitzen nach Br. Erhitzt man längere Zeit auf 100° und löst dann, so erhält man nach dem Konz. $[Pt(C_5H_5N)_4](NO_3)_2$ und ein nicht näher untersuchtes Salzgemisch. Sll. in W. $AgNO_3$ fällt aus der Lsg. nur die Hälfte des Br (gef. 10.41%, ber. 10.03). Hedin (*a. a. O.*, 51, 54).

	Berechnet	Hedin. Gefunden	
		nach (1)	
Pt	24.53	24.60	
N	10.56		10.73
Br	20.07	19.82	

β) $[Pt(C_5H_5N)_4Br_2](NO_3)_2,HNO_3,3H_2O$. — Aus $[Pt(C_5H_5N)_4]Br_2$ und HNO_3. Man erhält bei Anwendung von starker Säure und beim Erhitzen einen reichlichen Nd.; beim Eindunsten des Filtrats $[Pt(C_5H_5N)_4](NO_3)_2$ und ein Gemisch von andern Prodd. Bei vorsichtigem Zusatz der starken Säure ohne Erwärmen krist. zunächst $[Pt(C_5H_5N)_4](NO_3)_2$ in geringerer Menge, dann die Verb. — Gelbbraune Kristalle. Wird an der Luft dunkler braun unter Entw. eines schwachen Geruchs nach sauren Gasen. Erhitzen zers. noch leichter. $AgNO_3$ fällt das Br zum Teil. Pyridin bildet α). Hedin (*a. a. O.*, 54).

					HEDIN.		
Pt	195	21.38	21.47	21.51			
20C	240	26.32					26.90
2Br	160	17.54		17.59			
7N	98	10.75			11.05	10.88	
27H	27	2.96					3.24
12O	192	21.05					
$[Pt(C_5H_5N)_4Br_2](NO_3)_2,HNO_3,3H_2O$	912	100.00					

d) Dichlorotetramethylpseudolutidostyriloplatinichlorid. *Mit 2 Mol. Chlorwasserstoff.* **$[Pt(C_8H_{11}NO)_4Cl_2]Cl_2$.** *Mit 2HCl.*[?] — Man krist. Methylpseudolutidostyrilchlorhydrat-Platinichlorid, $2C_8H_{11}NO.HCl,PtCl_4$, mit 2 Mol. H_2O oder mit 2 Mol. C_2H_5OH aus h. W. um. — Hellrote lange Nadeln; nach etwaigem nochmaligen Umkristallisieren völlig rein. A. HANTZSCH (*Ber.* 17, (1884) 1030).

	Berechnet	HANTZSCH. Gefunden
Pt	20.5	20.3
C	40.0	39.8
H	4.8	5.0

An dieser Stelle wären die Verbb. von $PtCl_4$ mit zyklischen, 2 oder mehr At. N enthaltenden Polyaminen, die bei den Verbb. des Typus $[PtA_2X_4]$ angeführt sind, einzuordnen, falls das betreffende Amin als koordinativ zweiwertig aufzufassen wäre. Eine Entscheidung aus Angaben der Autoren erscheint bis jetzt nicht möglich.

B. Verbindungen des Typus $[PtA_4XY]Z_2$.

B¹. *Ammoniakverbindungen.*

Uebersicht: X in $[Pt(NH_3)_4XY]Z_2$ ist a) bis c) OH, S. 681. — d) NO_2 und NO_3, S. 687. — e) Halogen, S. 688.

a) Hydroxonitratotetramminplatinisalze. **$[Pt(NH_3)_4(OH)(NO_3)]Z_2 = RZ_2$.** 1. *Nitrat.* $R(NO_3)_2$. — Nach GERHARDT *sesquisalpetersaures Diplatinammin.* Nach C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* 4, (1871) 49) und nach CLEVE *Hydroxylonitratoplatindiamminnitrat* mit der Formel $(OH)(NO_3)Pt[(NH_3)_2.NO_3]_2$. Nach ODLING (*Ber.* 3, (1870) 687) $(NO_3)_2OPt_2(H_5N_2)_4.4HNO_3$, aq. — 1. Man erwärmt $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ [oder $[Pt(NH_3)_4]SO_4$, CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) V, 66)] mit konz. HNO_3, bis sich keine roten Dämpfe mehr entwickeln, löst das himmelblaue Pulver [aller Wahrscheinlichkeit nach $[Pt(NH_3)_4(NO_2)_2](NO_3)_2$, CLEVE], das bei fortgesetztem Kochen die Farbe verliert, in sd. W., läßt erkalten, GERHARDT (*Ann.* 76, (1850) 315), und krist. mehrmals um. CLEVE. — 2. Man erwärmt $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ mit HNO_2 enthaltender HCl und zers. die himmelblauen (zu verd. Lsg. grün) Oktaeder mit W., wobei sie sich unter Entw. von HNO_2 sofort entfärben. B. GERDES (*J. prakt. Chem.* [2] 26, (1882) 271). — 3. Man behandelt $[Pt(NH_3)_4(NO_2)_2](NO_3)_2$ mit k. Wasser. GERDES (*a. a. O.*, 271, 273). — 4. Man kocht $[Pt(NH_3)_4J_2](NO_3)_2$ mit $AgNO_3$ längere Zeit (sonst scheidet sich AgJ nicht vollständig ab), läßt das Filtrat erkalten und krist. mehrmals um. CLEVE. — Weiße, GERDES, CLEVE, farblose, GERHARDT, kurze sehr schiefe Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung, gewöhnlich sehr platt, sodaß sie als sechsseitige Tafeln erscheinen. GERHARDT; CLEVE. Erhitzen zers. plötzlich wie eine organische Nitroverbindung. Träge und wl. in k., leichter l. in h. W.; weniger l. in HNO_3. GERHARDT. NH_3 scheidet nur $^1/_3$ des NO_3 unter B. von $[Pt(NH_3)_4(OH)_2](NO_3)_2$ ab. KOH

und NH_3 fällen die gesättigte Lsg. weder in der Kälte noch beim Erwärmen. $(NH_4)_2CO_3$ bildet auf der Oberfläche der Fl. Flocken und Häutchen, die u. Mk. als verworrene Nadeln erscheinen. GERHARDT. Ueberschüssiges $(NH_4)_2CO_3$ bildet $[Pt(NH_3)_4(NO_3)(CO_3)]_2CO_3$. CLEVE. HNO_3 gibt in der Lsg. nach einigen Sekunden einen kristallinischen Nd. Konz. H_2SO_4 löst zur farblosen Fl., die bei Zusatz von W. $[Pt(NH_3)_4(SO_4)]SO_4,H_2O$ abscheidet. HCl bildet nach einiger Zeit einen weißen schweren kristallinischen Nd. aus mkr. Säulen, der sich beim Kochen noch vermehrt, GERHARDT, ein Salz, daß außer im H_2O-Gehalt mit $[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$ isomer, aber nicht identisch ist. CLEVE. NH_4Cl fällt nicht. $(NH_4)_2C_2O_4$ liefert RC_2O_4. Na_3PO_4 und Na_2HPO_4 spalten $^2/_3$ des NO_3 unter B. von $[Pt(NH_3)_4(PO_4)]NO_3,H_2O$ ab. $K_2Cr_2O_7$ entfernt nur $^1/_3$ des NO_3 unter B. von $[Pt(NH_3)_4(NO_3)_2]Cr_2O_7$. Auch die durch K_2CrO_4 erhaltene schwere gelbe kristallinische Fällung weist NO_3 auf. GERHARDT.

			GERHARDT.	CLEVE.		GERDES	CLEVE.
			(1)	(1)	(2)	(3)	(4)
Pt	198	41.21	42.00	42.29	41.93	41.93 40.85	42.67
13H	13	2.77	2.88	3.00			3.02
7N	98	20.90	21.18	20.87			20.42
10O	160	34.12					
$[Pt(NH_3)_4(OH)(NO_3)](NO_3)_2$	469	100.00					

2. *Pyrophosphat.* $R_2P_2O_7,H_2O$. — Nach CLEVE *Hydroxylonitratoplatindiammin-pyrophosphat.* — Man versetzt eine h. Lsg. von $[Pt(NH_3)_4(PO_4)]NO_3$ mit wss. $Na_4P_2O_7$ (bei umgekehrter Arbeitsweise erhält man dünne rhombische, nicht näher untersuchte Tafeln) und trocknet bei 100°, wodurch das zwischen Papier gepreßte Prod. noch 1.5% an Gew. verliert. — Weiße Kristallwarzen. — Gef. 44.53% Pt, 16.59 P_2O_5 (ber. 44.88, 16.09). CLEVE (*a. a. O.*, 70).

3. *Oxalat.* RC_2O_4. — Nach GERHARDT *sesquisalpetersaures oxalsaures Diplatinammin.* — Man fällt das Nitrat mit Ammoniumoxalat und trocknet bei 130°. — Weiße, in h. und k. W. unl. Flocken. — Gef. 45.50% Pt, 16.19 N, 3.03 H, 5.53 C (ber. 45.72, 16.16, 3.00, 5.54). GERHARDT (*a. a. O.*, 316).

b) Hydroxohalogenotetramminplatinisalze. **$]Pt(NH_3)_4(OH)Y]Z_2$.**
b¹) *Hydroxochlorotetramminplatinisalze.* **$[Pt(NH_3)_4(OH)Cl]Z_2 = RZ_2$.** 1. *Nitrat.* $R(NO_3)_2$. — *Raewsky's Nitrat.* Nach C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* **4**, (1871) 49) und CLEVE *Hydroxylochloroplatindiamminnitrat* mit der Formel $(OH).Cl.Pt[(NH_3)_2NO_3]_2$. Nach GERHARDT *sesquisalpetersaures salzsaures Diplatinammin.* Nach W. ODLING (*Chem. N.* **21**, (1870) 291; *Proc. Roy. Inst.* **6**, (1872) 176; *Ber.* **3**, (1870) 687) $Cl_2OPt_2(H_5N_2)_4.4HNO_3$, aq. — 1. Man kocht $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ mit überschüssiger HNO_3, bis sich keine roten Dämpfe mehr entwickeln, läßt etwas erkalten, trennt die abgeschiedenen weißen Körner von der Mutterlauge, löst in sd. W., läßt die Lsg. in der Leere neben H_2SO_4 verdunsten, krist. viermal um und trocknet bei 120°. RAEWSKY (*Compt. rend.* **23**, (1846) 253; *Ann.* **68**, (1848) 318; *J. prakt. Chem.* **100**, (1867) 31). Vgl. Darst. (1) von $[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$. — 2. Man kocht $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ mit $AgNO_3$, filtriert heiß und krist. das beim Erkalten anschießende Salz aus h. W. um. Bei zu wenig $AgNO_3$ entsteht $[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$. GERHARDT (*a. a. O.*, 313). — 3. Man kocht $[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$ mit reichlich 1 Mol. $AgNO_3$ [und etwas HNO_3, HADOW (*J. Chem. Soc.* [2] **4**, (1866) 345)], filtriert heiß und krist. das sich beim Erkalten absetzende sandige Pulver aus h. W. um. CLEVE (*a. a. O.*, 101).

Nach (1) weiße glänzende dünne Blätter oder Schuppen. RAEWSKY. Nach (2) glänzende kleine harte rhombische Tafeln. GERHARDT. Nach (3) mkr. kurze schiefe sechsseitige Tafeln. CLEVE. — Verliert beim Erhitzen

H_2O unter schwacher Verpuffung, während NH_4Cl sublimiert und Pt zurückbleibt. RAEWSKY. — Träge l. in k., leichter l. in h. Wasser. CLEVE. — KOH färbt erst beim Kochen gelb und entwickelt NH_3. RAEWSKY. Ueberschüssige konz. HNO_3 liefert $[Pt(NH_3)_4(NO_3)Cl](NO_3)_2$. CLEVE. H_2SO_4 oder Alkalisulfat fällt nicht. RAEWSKY. Na_2SO_4 bildet erst nach einiger Zeit einige kristallinische Flocken. GERHARDT. HCl fällt weißes, RAEWSKY, kristallinisches $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$. GERHARDT. Ueberschüssiges NH_4Cl bildet RCl_2. CLEVE; HADOW. Na_2HPO_4 fällt kleine glänzende Nadeln, RAEWSKY, scheidet erst beim Reiben Kristallflocken ab, die sich wie Ammoniummagnesiumphosphat an die Gefäßwandungen anhängen. GERHARDT. Alkalikarbonate fällen weiß, kristallinisch. RAEWSKY. $(NH_4)_2CO_3$ gibt einen weißen Nd., beim Kochen RCO_3,H_2O. CLEVE. Na_2CO_3 fällt weiß. käsig. GERHARDT. Essig-, Wein- oder Bernsteinsäure für sich oder als Alkalisalze fällen nicht. RAEWSKY. $(NH_4)_2C_2O_4$ fällt weißes, RAEWSKY, kristallinisches RC_2O_4, CLEVE; K_2CrO_4 gelbes, RAEWSKY, $RCrO_4$; $K_2Cr_2O_7$ ein orangegelbes Pulver [s. RCr_2O_7]. CLEVE. $AgNO_3$ trübt die Lsg. in der Kälte nicht, RAEWSKY, selbst nicht bei kürzerem Kochen. Bei 10-stündigem Kochen scheiden sich nur $^2/_3$ des Cl als AgCl ab. CLEVE. K_2PtCl_4 gibt einen grünen Nd. von mkr. kleinen Nadeln und gelben regulären Oktaedern. Beim Kochen mit der Mutterlauge hinterbleibt grünes $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ (gef. 64.94 % Pt, 23.04 Cl; ber. 65.35, 23.42), während das h. Filtrat beim Erkalten K_2PtCl_6 abscheidet. Gleichzeitig bildet sich ein braunes Kristallpulver in geringer Menge. CLEVE. Verd., mit HNO_3 stark angesäuerte $PtCl_2$-Lsg. erzeugt mit der wss. Lsg. der Verb. eine schön kupferfarbene moosartige dem Kaliumplatoplatinicyanid sehr ähnliche Masse. HADOW.

			RAEWSKY.				GERHARDT.		CLEVE.
				(1)			(1)	(2)	(3)
Pt	198	44.75	43.49	43.82	44.17	44.10	44.67	44.67	44.57
Cl	35.5	8.02	7.65	7.68	8.00	8.00	8.00	8.24	7.93
13H	13	2.93	2.72	2.76	2.73	2.73		2.94	3.05
6N	84	18.98	20.57	20.44	19.54	19.00		18.92	17.99
7O	112	25.32							
$[Pt(NH_3)_4(OH)Cl](NO_3)_2$	442.5	100.00							

RAEWSKY's Formel enthält 1 At. H weniger und $^1/_2$ At. O mehr als obige. GERHARDT's erste Analyse war mit einem von RAEWSKY selbst dargestellten Salze ausgeführt.

2. *Chlorid.* RCl_2. — *Hadow's Chlorid.* HADOW gibt dieselbe Formel minus $^1/_2$ Mol. H_2O. Nach C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* 4, (1871) 49) und CLEVE *Hydroxylochloroplatindiamminchlorid* mit der Formel $(OH).Cl.Pt[(NH_3)_2.Cl]_2$. Nach ODLING $Cl_2OPt_2(H_5N_2)_4.4HCl$. — Man versetzt die h. konz. Lsg. des Nitrats mit überschüssiger Lsg. von NH_4Cl, CLEVE (*a. a. O.*, 58), HADOW, und trocknet bei 100°. CLEVE. — Schneeweißer Nd. von kurzen rhombischen, in W. zwl. Prismen. CLEVE; HADOW. — Gef. 50.25 % Pt, 26.74 Cl (ber. 50.83, 27.33). CLEVE.

3. *Bromid.* RBr_2. — Nach CLEVE *Hydroxylochloroplatindiamminbromid.* — Aus dem Nitrat und NH_4Br. Trocknen bei 100°. — Weißer oder schwach gelber Nd. aus undeutlich ausgebildeten, schief zugespitzten Prismen. — Gef. 41.63 % Pt, 7.37 Cl, 33.44 Br (ber. 41.37, 7.41, 33.44). CLEVE (*a. a. O.*, 59).

4. *Karbonat.* RCO_3,H_2O. — Nach CLEVE *Hydroxylochloroplatindiamminkarbonat.* — 1. Man fällt das Nitrat mit $(NH_4)_2CO_3$. In verd. Lsgg. erscheint der Nd. erst nach 24 Stunden und ist dann käsig. RAEWSKY (*Compt. rend.* 24, (1847) 1154; *Ann. Chim. Phys.* [3] 22, (1848) 278; *Ann.* 68, (1848) 319). Beim Kochen wird er kristallinisch. CLEVE (*a. a. O.*, 104). — 2. Die Lsg. von $[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$ gibt mit Na_2CO_3 einen weißen Nd., der beim Kochen mit sehr überschüssigem

Na_2CO_3 dicht und kristallinisch wird. Man filtriert heiß, wäscht mit h. W. und trocknet bei 120°. CLEVE. — Weiß, körnig. RAEWSKY. Farblose mkr. kurze dicke Prismen, deren Enden durch eine Fläche abgestumpft sind; in Masse weiß oder schwach gelb. Zers. sich bei 140° bis 150° unter Graufärbung. CLEVE.

			RAEWSKY (1)		
Pt	198	49.93	49.00	49.70	49.75
4N	56	14.13		14.70	
Cl	35.5	8.95	9.00	9.00	
CO_2	44	11.10		11.00*)	
15H	15	3.78	2.97	3.00	3.00
3O	48	12.11			
$[Pt(NH_3)_4(OH)Cl]CO_3,H_2O$	396.5	100.00			

	CLEVE.						
Pt	49.55			49.48		49.77	
N			13.91				
Cl	8.99			9.15		8.91	
CO_2		11.56			11.52		12.13
H		3.79			3.89		3.95

RAEWSKY's Formel enthält 3 At. H und 1/2 At. O weniger als die obige CLEVE's. — *) Ber. von JÖRGENSEN aus den für C (ber. 2.98) gef. Werten 2.98, 3.00, 3.00.

5. *Oxalat.* RC_2O_4. — Man fällt die Nitrat-Lsg. mit $(NH_4)_2C_2O_4$. RAEWSKY; GERHARDT (*a. a. O.*, 313); CLEVE (*a. a. O.*, 106). — Weißes körnig-kristallinisches Pulver. RAEWSKY. Gelblich weißer kristallinischer Nd. GERHARDT. Schneeweißes Pulver aus farblosen durchscheinenden Prismen. CLEVE. Wird bei 120°, RAEWSKY, GERHARDT, nach dem Trocknen über H_2SO_4 bei 100° nicht verändert. CLEVE. Swl. selbst in w. Wasser. RAEWSKY.

	Berechnet von GERHARDT und CLEVE.		RAEWSKY.		GERHARDT.	CLEVE.	
Pt	197.88	48.70	47.00	47.20	48.33	48.59	
4N	56.00	13.77	13.51				
13H	13.00	3.20	2.74	2.73	3.33		3.20
Cl	35.46	8.73	8.85	8.89		8.74	
2C	24.00	5.90	5.20	5.35	5.64		5.74
5O	80.00	19.70					
$[Pt(NH_3)_4(OH)Cl]C_2O_4$	406.34	100.00					

6. *Chromate.* α) $RCrO_4$. — Nach CLEVE *Hydroxylochloroplatindiamminchromat.* — Aus wss. K_2CrO_4 durch das Nitrat sofort. Trocknen bei 100°. — Zitronengelbes schweres fast unl. Pulver aus mkr. rhombischen Tafeln. CLEVE (*a. a. O.*, 107).

β) RCr_2O_7. — CLEVE (*a. a. O.*, 99) gibt die Zus. $[Pt(NH_3)_4Cl_2]_2Cr_4O_{15}$ an und erwähnt in seiner Zusammenstellung der Tetramminplatini-Verbb. (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) No. 9, 9) das Salz nicht. Doch läßt die Darstellungsweise wohl keinen Zweifel, daß obige Formel die richtige ist. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1189). — Sogleich aus h. konz. Lsgg. von $K_2Cr_2O_7$ und dem Nitrat. Trocknen bei 100°. — Orangeroter schwerer kristallinischer Nd., der mkr. dünne sechs- oder achtseitige Blätter erkennen läßt. CLEVE.

6, α)			CLEVE.
Pt	198	45.51	45.05
Cl	35.5	8.15	8.14
Cr	52.5	12.07	12.01
$4NH_3,OH,O_4$	149	34.27	
$[Pt(NH_3)_4(OH)Cl]CrO_4$	435	100.00	

6, β)			CLEVE.	
Pt	198	36.97	37.81	37.76
Cl	35.5	6.63	6.64	
2Cr	107	19.61		19.83
$4NH_3,OH,O_7$	197	36.79		
$[Pt(NH_3)_4(OH)Cl]Cr_2O_7$	535.5	100.00		

b[2]) *Hydroxobromotetramminplatinisalze.* $[Pt(NH_3)_4(OH)Br]Z_2 = RZ_2$. 1. *Nitrat.* $R(NO_3)_2$. — Nach CLEVE *Hydroxylobromoplatindiamminnitrat.* — Man fällt aus $[Pt(NH_3)_4Br_2](NO_3)_2$ durch $AgNO_3$ die Hälfte des Br aus. — Strohgelbes glänzendes Kristallpulver aus mkr. schiefen kurzen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung, gewöhnlich so platt, daß sie sechsseitigen Tafeln ähnlich sehen. Verliert nichts bei 100°; detoniert in stärkerer Hitze wie feuchtes Schießpulver. Swl. in k., zll. in h. W. HNO_3 liefert $[Pt(NH_3)_4(NO_3)Br](NO_3)_2$, HCl im Ueberschuß zitronengelbes $[Pt(NH_3)_4ClBr]Cl_2$. Ueberschüssige Oxalsäure bildet unter Entw. von CO_2 ein zitronengelbes Kristallgemenge von mehreren Salzen. Die Mutterlauge gibt beim Eindampfen und Abkühlen indigoblaue sechsseitige Tafeln [wohl von $[Pt(NH_3)_4(NO_2)_2](NO_3)_2$, S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1149)]. Die davon getrennte Mutterlauge liefert neben H_2SO_4 ziemlich große flache Prismen, wahrscheinlich von $[Pt(NH_3)_4]C_2O_4,2H_2C_2O_4$ [s. dieses]. $AgNO_3$ fällt erst bei mehrstündigem Kochen AgBr sehr langsam. CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) V, 103).

			CLEVE.			
Pt	198	40.64	40.20	40.53		
13H	13	2.67				2.76
Br	80	16.43		16.65		
6N	84	17.25			16.78	
7O	112	23.01				
$[Pt(NH_3)_4(OH)Br](NO_3)_2$	487	100.00				

2. *Chlorid.* RCl_2. — Nach CLEVE (*a. a. O.*, 60) *Hydroxylobromoplatindiamminchlorid.* — Aus h. Lsgg. von $R(NO_3)_2$ und NH_4Cl. Trocknen über H_2SO_4. — Hellgelber schwerer Nd. aus mkr. kurzen vierseitigen rhombischen, durch eine Fläche quer abgestumpften Prismen. HCl führt beim Kochen hauptsächlich in $[Pt(NH_3)_4ClBr]Cl_2$ (gef. 44.03 % Pt, 16.88 Br, 22.2 Cl; ber. Zahlen s. bei der Verb.) über. CLEVE.

3. *Bromid.* RBr_2. — Nach CLEVE *Hydroxylobromoplatindiamminbromid.* — Man vermischt h. Lsgg. von NH_4Br und von $[Pt(NH_3)_4(OH)Br](NO_3)_2$, läßt erkalten und trocknet über H_2SO_4. — Brandgelbes Pulver aus kurzen rhombischen quer abgestumpften Prismen. Swl. in Wasser. CLEVE (*a. a. O.*, 59).

2.			CLEVE.
Pt	198	45.62	45.40
$4NH_3,OH$	85	19.63	
Br	80	18.43	18.70
2Cl	71	16.32	16.32
$[Pt(NH_3)_4(OH)Br]Cl_2$	426	100.00	

3.			CLEVE.
Pt	198	37.85	37.41
$4NH_3,OH$	85	16.26	
3Br	240	45.89	46.03
$[Pt(NH_3)_4(OH)Br]Br_2$	523	100.00	

4. *Oxalat.* RC_2O_4. — Man fällt die Nitrat-Lsg. mit $(NH_4)_2C_2O_4$. — Gelbweißer seidenglänzender Nd. aus mkr. Nadeln. Bei 100° unverändert. CLEVE (*a. a. O.*, 106).

	Berechnet		CLEVE. Gefunden	
Pt	197.88	43.89	43.89	
13H	13.00	2.88		2.90
Br	79.97	17.74	17.58	
2C	24.00	5.32		5.01

b[3]) *Hydroxojodotetramminplatinisalze.* $[Pt(NH_3)_4(OH)J]Z_2 = RZ_2$. 1. *Sulfat.* RSO_4,H_2O. — Man löst $[Pt(NH_3)_4]SO_4$, $\left[\begin{matrix}J\\(NH_3)_3\end{matrix}Pt\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}Pt\begin{matrix}J\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]SO_4$ [s. bei den mehrkernigen Platiaken] in 3 %ig. H_2O_2, erwärmt bis zur lebhaften Entw. von O auf dem Wasserbade und trennt durch Abschlämmen von Nadeln von

$[Pt(NH_3)_4(OH)_2]SO_4$. — Rotbraune mkr. Kubooktaeder. Bei 100° unverändert. Swl. in sd. W. $BaCl_2$ fällt SO_4 vollständig. O. CARLGREN u. P. T. CLEVE (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 68).

	Berechnet	Carlgren u. Cleve. Gefunden		
Pt	37.40	37.47	37.64	
N	10.77			11.05
J	24.34	24.48		
SO_3	15.38		15.45	

2. *Jodid mit Dijodotetramminplatinijodid.* $RJ_2,[Pt(NH_3)_4J_2]J_2$. — S. bei den Dijodotetramminplatini-Salzen S. 677.

c) Hydroxoacetatotetramminplatinisalze. **$[Pt(NH_3)_4(OH)(C_2H_3O_2)]Z_2 = RZ_2$.** 1. *Nitrat.* $R(NO_3)_2$. — Aus den Lsgg. von RSO_4 und der ber. Menge $Ba(NO_3)_2$ in sd. W. nach dem Filtrieren beim Erkalten. — Weißes schweres kristallinisches Pulver aus kleinen, aber gut ausgebildeten rhombischen und sechsseitigen Tafeln. Fängt beim Erhitzen Feuer und brennt wie Pulver. Zll. in w. W., wl. in kaltem. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **7**, (1868) No. 7, 19 [II]).

		Cleve.		
Pt	42.47	42.22		
H	3.44		3.76	
C	5.15		5.50	
N	18.03			17.79
O	30.91			
$[Pt(NH_3)_4(OH)(C_2H_3O_2)](NO_3)_2$	100.00			

2. *Sulfat.* $RSO_4,1^1/_2H_2O$. — Man erhitzt längere Zeit die Lsg. ber. Mengen von $AgC_2H_3O_2$ und $[Pt(NH_3)_4Br_2]SO_4$, wobei AgBr vollständig ausfällt und Essigsäure mit den W.-Dämpfen fortgeht, verdunstet zur Entfernung der letzten Spuren Br die Lsg. mehrere Male unter Wiederlösen in W., filtriert, verdunstet, löst die farblose M. in möglichst wenig W. und läßt über H_2SO_4 stehen. — Farblose wasserklare glänzende Kristalle, die spitze Rhomboeder mit abgestumpften Spitzen zu sein scheinen. An der Luft und bei 100° unverändert. Sll. in k. und h. Wasser. CLEVE.

		Cleve.	
Pt	42.56	42.51	
C	5.16		5.05
SO_3	17.21	16.91	
H	4.09		4.11
N + O	30.98		31.42
$[Pt(NH_3)_4(OH)(C_2H_3O_2)]SO_4,1^1/_2H_2O$	100.00		

3. *Chlorid.* RCl_2. *Wasserfrei oder mit $^1/_2$ Mol. H_2O.* — Da die für C gef. zu hohe Zahl vielleicht auf die Ggw. von überschüssiger Essigsäure zurückzuführen ist, bleibt es zweifelhaft, ob das Salz wasserfrei oder mit H_2O krist. — Man mischt ber. Mengen RSO_4 und $BaCl_2$ in festem Zustande, übergießt mit sd. W., filtriert, konz. und reinigt durch Umkristallisieren. — Weiße feine wirr zu Ballen vereinigte Nadeln. Sll. in Wasser. CLEVE (II, 17).

		Cleve.		
Pt	46.91	46.63		
N	13.28			13.41
C	5.69		6.50	
Cl	16.81	16.83		
H	4.03		4.29	
O	13.28			
$[Pt(NH_3)_4(OH)(C_2H_3O_2)]Cl_2,^1/_2H_2O$	100.00			

4. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* $RPtCl_4,H_2O$. — Man vermischt w. konz. Lsgg. von RCl_2 und von Na_2PtCl_6 und preßt zwischen Papier ab. — Orangerote glänzende Nadeln. In Farbe und Aussehen ähnlich $(NH_4)_2CrO_4$. Zll. in Wasser. CLEVE (II, 18).

		CLEVE.	
C	3.99		3.19
Pt	49.42	49.74	
Cl	23.61	23.59	
H	3.00		4.00
N + O	19.98		16.68
$[Pt(NH_3)_4(OH)(C_2H_3O_2)]PtCl_4,H_2O$	100.00		

5. *Dichromat.* RCr_2O_7,H_2O. — Aus RCl_2 und $K_2Cr_2O_7$. Pressen zwischen Papier. — Orangegelber Nd. aus dünnen flachen sechsseitigen Tafeln. CLEVE (II, 21).

	Berechnet	CLEVE. Gefunden	
Pt	34.30	34.17	
C	3.30		3.73
CrO_3	34.84	35.41	
H	3.12		2.92

d) Nitrito- und Nitratohalogenotetramminplatinisalze. $[Pt(NH_3)_4(NO_2)Y]Z_2$ und $[Pt(NH_3)_4(NO_3)Y]Z_2$. d[1]) *Nitritojodotetrammin-platininitrat.* $[Pt(NH_3)_4(NO_2)J](NO_3)_2$. — Nach CLEVE *Nitritojodoplatindiamminnitrat.* — Beim Erwärmen von $\left[\begin{matrix}J \\ (NH_3)_3\end{matrix}Pt\begin{matrix}NH \\ NH\end{matrix}Pt\begin{matrix}J \\ (NH_3)_3\end{matrix}\right]J_2,H_2O$ [s. bei den mehrkernigen Platiaken] mit verd. HNO_3 (1:1 Vol.) erhält man unter reichlicher Entw. von Joddämpfen schließlich ein braunes Kristallpulver, das man aus h. W. umkrist. — Braune Kristalle, u. Mk. goldgelbe rechtwinklige Tafeln. Bei 100° unverändert; verpufft bei stärkerem Erhitzen wie Schießpulver unter Abgabe violetter Dämpfe. Zll. in h. W. Aus der sehr stark braungelben Lsg. fällt $(NH_4)_2S$ braune Flocken; HCl ein schweres braunes Pulver; KJ graphitähnliches $[Pt(NH_3)_4J_2]J_2$ (gef. 25.22% Pt, ber. 25.56). $KMnO_4$ wird entfärbt. $AgNO_3$ fällt erst beim Sieden langsam AgJ. Hg entfärbt die Lsg. der Verb. vollständig beim Schütteln unter Abscheidung von HgJ_2. CLEVE (II, 4).

			CLEVE.	
Pt	198	35.16	34.86	35.08
12H	12	2.13	2.22	2.21
J	127	22.56	22.74	22.38
7N	98	17.41	16.92	17.20
8O	128	22.74		
$[Pt(NH_3)_4(NO_2)J](NO_3)_2$	563	100.00		

d[2]) *Nitratochlorotetramminplatinisalze.* $[Pt(NH_3)_4(NO_3)Cl]Z_2 = RZ_2$. 1. *Nitrat.* $R(NO_3)_2$. — Nach CLEVE *Nitratochloroplatindiamminnitrat.* — Man gießt die sd. konz. Lsg. von $[Pt(NH_3)_4(OH)Cl](NO_3)_2$ in überschüssige konz. HNO_3 und trocknet zwischen Papier neben NaOH und bei 120°. — Schweres kristallinisches Salz aus mkr. rhombischen von Domenflächen begrenzten Prismen. W. zers. zu $[Pt(NH_3)_4(OH)Cl](NO_3)_2$. P. T. CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) V, 70 [I]).

			CLEVE.
Pt	198	40.60	40.66
12H	12	2.46	2.67
Cl	35.5	7.28	7.18
7N	98	20.11	19.22
9O	144	29.55	
$[Pt(NH_3)_4(NO_3)Cl](NO_3)_2$	487.5	100.00	

2. *Sulfat.* RSO_4,H_2O. — Nach CLEVE *Nitratochloroplatindiamminsulfat.* — Man reibt $[Pt(NH_3)_4(OH)Cl](NO_3)_2$ mit konz. H_2SO_4 zusammen, verd. die farblose Lsg., die unter Entw. von N_2O_5-Dämpfen entsteht, mit W. und trocknet bei 100°. — Weiße kleine fast taflige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung. Wl. in k., zll. in h. W. Ueberschüssiges NH_4Br liefert rote Kristalle von $[Pt(NH_3)_4Br_2]Br_2$ (gef. 34.34 % Pt, 50.59 Br (nebst 1.72 Cl); ber. 33.78, 53.84). CLEVE (I, 75).

				CLEVE.	
Pt	198	41.45	41.02	41.00	
Cl	35.5	7.43		7.40	
SO_3	80	16.76	17.05		
14H	14	2.93			2.93
N_5O_5	150	31.43			
$[Pt(NH_3)_4(NO_3)Cl]SO_4,H_2O$	477.5	100.00			

d[3]) *Nitratobromotetramminplatinisalze.* $[Pt(NH_3)_4(NO_3)Br]Z_2 = RZ_2$. 1. *Nitrat.* $R(NO_3)_2$. — Nach CLEVE *Nitratobromoplatindiamminnitrat.* — Man gießt die sd. gesättigte Lsg. von $[Pt(NH_3)_4(OH)Br](NO_3)_2$ in überschüssige konz. HNO_3, preßt zwischen Papier und trocknet neben NaOH und bei 100°. — Stark citronengelbes schweres Pulver von schiefen rhombischen Prismen mit Domenflächen am Ende. W. spaltet N_2O_5 ab und führt in $[Pt(NH_3)_4(OH)Br](NO_3)_2$ über. CLEVE (I, 71).

			CLEVE.
Pt	198	37.21	36.97
12H	12	2.26	2.31
Br	80	15.05	15.33
7N	98	18.43	18.61
8O	144	27.05	
$[Pt(NH_3)_4(NO_3)Br](NO_3)_2$	532	100.00	

2. *Sulfat.* RSO_4,H_2O. — Nach CLEVE *Nitratobromoplatindiamminsulfat.* — Man reibt $[Pt(NH_3)_4(OH)Br](NO_3)_2$ mit konz. H_2SO_4 zusammen, wobei sich N_2O_5-Dämpfe entwickeln, verd. die klare gelbe Lsg. mit W. und trocknet die sich allmählich abscheidende Verb. bei 100°. — Gelbe kleine dünne platte Prismen mit Domenflächen am Ende oder dünne rhombische Tafeln. CLEVE (I, 76).

				CLEVE.	
Pt	198	37.93	37.34		37.62
5N	70	13.42		12.82	
Br	80	15.33			15.32
SO_3	80	15.33	16.52		
14H	14	2.68			
5O	80	15.33			
$[Pt(NH_3)_4(NO_3)Br]SO_4,H_2O$	522	100.00			

e) Halogenohalogenotetramminplatinisalze. e[1]) *Chlorobromotetramminplatinichlorid.* $[Pt(NH_3)_4ClBr]Cl_2$. — Nach CLEVE *Bromochloroplatindiamminchlorid.* — Man versetzt die sd. Lsg. von — 1. $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$, — 2. $[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2$ oder — 3. (besser) die sd. Lsg. von $[Pt(NH_3)_4(OH)Br](NO_3)_2$ mit viel rauchender HCl und trocknet über H_2SO_4 und bei 100°. — Gelbes undeutlich kristallinisches schweres Pulver. CLEVE (I, 55, 56, 57).

			CLEVE.		
			(1)	(2)	(3)
Pt	198	43.76	44.75	42.94	43.61
$4NH_3$	68	15.04			
Br	80	17.68	14.29	19.32	17.33
3Cl	106.5	23.52	25.75	22.48	23.37
$[Pt(NH_3)_4ClBr]Cl_2$	452.5	100.00			

e[2]) *Chlorojodotetramminplatinichlorid.* $[Pt(NH_3)_4ClJ]Cl_2$. — Man versetzt $\left[\begin{matrix}J \\ (NH_3)_3\end{matrix}Pt\begin{matrix}NH_2 \\ NH_2\end{matrix}Pt\begin{matrix}J \\ (NH_3)_3\end{matrix}\right](NO_3)_4$ [s. bei den mehrkernigen Platiaken] — 1. mit einem starken Ueberschuß von HCl, wobei sich die Verb. ohne Entw. von Gas bildet, — 2. mit NH_4Cl, wobei sich NH_3 entwickelt, und trocknet über H_2SO_4. NaCl liefert zunächst hellgelbe Nadeln, die bald schokoladenbraun werden. CLEVE (II, 10). — 3. Man löst $\left[\begin{matrix}J \\ (NH_3)_3\end{matrix}Pt\begin{matrix}NH_2 \\ NH_2\end{matrix}Pt\begin{matrix}J \\ (NH_3)_3\end{matrix}\right]SO_4,[Pt(NH_3)_4]SO_4$ [s. bei den mehrkernigen Platiaken] unter gelindem Erwärmen in verd. HCl und läßt langsam verdunsten, wobei man die Verb. neben $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ erhält. O. CARLGREN u. P. T. CLEVE (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 68). — Nach (1) und (2) dunkelbrauner Nd. aus Rosetten von Oktaedern, CLEVE, nach (3) braune Kristalle. CARLGREN u. CLEVE.

					CLEVE.				CARLGREN u. CLEVE.
					(1)			(2)	(3)
Pt	198	39.63		39.44		39.91		40.27	39.23
4N	56	11.22							
12H	12	2.40	2.68						
J	127	25.44			25.37		24.62	23.25	25.59
3Cl	106.5	21.31			20.17		21.34	21.38	21.45
$[Pt(NH_3)_4ClJ]Cl_2$	499.5	100.00							

B[2]. *Pyridinverbindung.*

Nitratobromotetrapyridinplatininitrat. Sauer. $[Pt(C_5H_5N)_4(NO_3)Br](NO_3)_2,HNO_3$.(?) — Hat „wahrscheinlich" die Formel

$$\begin{matrix}BrPt\left\{\begin{matrix}C_5H_5N.C_5H_5N.NO_3 \\ C_5H_5N.C_5H_5N.NO_3\end{matrix}\right. \\ | \\ BrPt\left\{\begin{matrix}C_5H_5N.C_5H_5N.NO_3 \\ C_5H_5N.C_5H_5N.NO_3\end{matrix}\right.\end{matrix} + 4HNO_3.$$

— Man erhitzt 1 Stde. auf dem Wasserbade die Mutterlauge von den beim Verdunsten der Mutterlauge von $[Pt(C_5H_5N)_4Br_2](NO_3)_2$, HNO_3, $3H_2O$ oder beim gelinden Erwärmen einer salpetersauren Lsg. dieses Salzes gebildeten zu warzenähnlichen Aggregaten vereinigten roten prismatischen Kristallen (gef. 21.60% Pt, 13.91 Br, 12.69 N, wonach Pt : Br : N = 1 : 1.5 : 8, also wohl ein Zwischen-Prod.). — Dunkelbraune Kristalle. Verblaßt langsam an der Luft. $AgNO_3$ fällt einen Teil des Br. — Gef. 23.51% Pt, 9.54 Br, 13.33 N (ber. 23.19, 9.51, 13.32). S. G. HEDIN (*Om pyridinens platinbaser, Dissert., Lund* 1886; *Lunds Årsskr.* [II] 22, (1886/87) No. 3, 55).

C. Verbindungen des Typus $[PtA_4XY_2]Z$.

Ammoniakverbindungen.

Für manche der Verbb. dieses Typus ist es fraglich, ob sie nicht gemischte Prodd. des Typus $[PtA_4X_2]Y_2$ darstellen.

Uebersicht: X in $[Pt(NH_3)_4XY_2]Z$ ist a) OH, S. 689, — b) NO_3, S. 692, — c) Halogen, S. 692.

a) Hydroxosulfatotetramminplatinisalze. $[Pt(NH_3)_4(OH)(SO_4)]Z = RZ$. 1. *Nitrat.* RNO_3. — Nach CLEVE *Sulfatohydroxyloplatindiamminnitrat.* — Man versetzt das Sulfat mit genügend $Ba(NO_3)_2$, filtriert die farblose Lsg. h., läßt erkalten und trocknet an der Luft oder bei 100°. — Weißes schweres Kristallpulver von mkr. gut ausgebildeten

Rhomboedern [α]. Gießt man die sd. Lsg. in konz. HNO_3, so scheidet sich die Verb. unverändert ab [β]. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, (1868) No. 6, 9 [I]).

			CLEVE. (α)	CLEVE. (β)
Pt	198	44.88	44.62	44.31
SO_3	80	18.11	17.80	17.70
5N	70	15.88	16.05	
$H_{13}O_5$	93	21.13		
$[Pt(NH_3)_4(OH)(SO_4)]NO_3$	441	100.00		

2. *Sulfat.* $R_2SO_4,3H_2O$. — Nach CLEVE *Sulfatohydroxyloplatindiamminsulfat.* — S. a. die Konstitutionsformel bei BLOMSTRAND (*Chemie der Jetztzeit*, Heidelberg 1869, 407). — 1. Man kocht die wss. Lsgg. von $[Pt(NH_3)_4Br_2]SO_4$ und genügend Ag_2SO_4 (je 2 Mol.) so lange, bis das gesamte AgBr abgeschieden und die anfangs citronengelbe Lösung farblos geworden ist, läßt erkalten, krist. die fast weiße Salzmasse aus h. W. um und trocknet durch Abpressen zwischen Papier. CLEVE (I, 10; *Acta Upsal.* 6, (1866) V, 68 [II]). — 2. Man läßt in die sd. wss. Lsg. von $[Pt(NH_3)_4]SO_4$ (1 Mol.) die ber. Menge Br (2 Mol.) eintropfen, setzt je 10 g des citronengelben schweren Pulvers von $[Pt(NH_3)_4Br_2)]SO_4$ mit der ber. Menge Ag_2SO_4 in sd. wss. Lsgg. um (nach $2[Pt(NH_3)_4Br_2]SO_4 + 2Ag_2SO_4 = [Pt(NH_3)_4(OH)(SO_4)]_2SO_4 + 4AgBr + H_2SO_4$), filtriert, engt ein, filtriert nochmals und läßt stehen. Beim mehrfachen Umkristallisieren erhält man außer der zuerst als Kruste auftretenden Verb. charakteristische kugelförmige Aggregate, deren Analysen stets Werte ergaben, die auf ein Hydroxosulfatoplatinitetramminsulfat mit einem kleinen Ueberschuß von direkt fällbarem SO_4 hinweisen. Man trennt Kruste von Aggregaten und krist. die erstere um. A. WERNER (*Ber.* 40, (1907) 4095). — Nach (1) rechtwinklige, fast tafelförmige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung. CLEVE. Nach (2) kleine blättrige Kristalle. WERNER. Wl. in W. Nur $^1/_3$ des SO_4 wird durch Ba-Salze gefällt (gef. im Mittel 9.65%, ber. 8.93). Konz. H_2SO_4 löst zur farblosen Fl.; W. scheidet aus dieser Lsg. weiße Flocken, aller Wahrscheinlichkeit nach von $[Pt(NH_3)_4(SO_4)]SO_4,H_2O$ (gef. 40.73% Pt, 36.34 SO_3; ber. 41.59, 33.36), ab, die durch Kochen mit $BaBr_2$ und W. nicht angreifbar sind. Es gelingt nicht, durch Einw. von NH_3 auf dieses Salz die Verb. $[Pt(NH_3)_4(OH)_2]SO_4$ darzustellen. CLEVE.

			CLEVE. (1)				WERNER. (2)		
2Pt	396	43.60	43.89			43.82	44.26	44.11	44.24
8N	112	12.34		12.42				12.72	
$3SO_3$	240	26.44	26.70			26.95			
32H	32	3.52			3.55				
8O	128	14.10							
$[Pt(NH_3)_4(OH)(SO_4)]_2SO_4,3H_2O$	908	100.00							
unmittelbar fällbares SO_4		14.60						13.60	
gesamtes SO_4		36.30						34.28	

3. *Chlorid.* RCl. α) *Wasserfrei.* — 1. Aus β) bei 100° bis 110°. — 2. Aus der h. konz. wss. Lsg. von β) durch sehr überschüssige rauchende HCl. — Weißes Kristallpulver. — Gef. in dem neben KOH getrockneten 47.92% Pt, 8.91 Cl (ber. 47.76, 8.56). CLEVE (I, 5).

β) *Mit 2 Mol.* H_2O. — Nach CLEVE *Sulfatohydroxyloplatindiamminchlorid.* — Man fällt aus dem Sulfat genau $^1/_3$ des SO_4 durch $BaCl_2$, verdunstet das farblose Filtrat und läßt kristallisieren. — Farblose oder schwach gelbliche, ziemlich große kurze vierseitige, durch eine Fläche quer abgestumpfte Prismen. Bei 100° bis 110° wasserfrei (gef. 8.01% H_2O, ber. 7.99). Schwärzt sich bei höherer Hitze und gibt SO_2 und ein weißes Sublimat ab. L. in

k., sll. in h. W. $(NH_4)_2S$ fällt schwarzbraune Flocken. Sehr konz. NaOH löst zur farblosen Fl., die beim Kochen kein NH_3 abgibt und mit Salzsäure $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ (gef. 48.85% Pt, 32.98 Cl; ber. 48.58, 34.74) abscheidet, während die Mutterlauge durch Ba-Salze reichlich gefällt wird. $BaCl_2$ und Na_3PO_4 fällen nicht, $AgNO_3$ augenblicklich. $(NH_4)_2C_2O_4$ fällt weiße, K_2CrO_4 nach einiger Zeit citronengelbe Nadeln, $K_2Cr_2O_7$ ein orangerotes Salz. In jedem dieser drei Salze ist das Cl, nicht aber das SO_4 durch die äquivalente Menge des Säureradikals ersetzt. Konz. Na_2PtCl_6 erzeugt mit der gesättigten Lsg. bald $R_2PtCl_6,2H_2O$. CLEVE.

			CLEVE.			
Pt	198	43.92	43.93	43.88		
4N	56	12.44			13.10	
SO_3	80	17.76		17.71		
Cl	35.5	7.88	7.87			
17H	17	3.78				3.78
4O	64	14.22				
$[Pt(NH_3)_4(OH)(SO_4)]Cl,2H_2O$	450.5	100.00				

4. *Platinichlorid. Bzw. Chloroplateat.* $R_2PtCl_6,2H_2O$. — Nach CLEVE *Sulfatohydroxyloplatindiamminchloroplatinat.* — Aus h. konz. Lsgg. von $RCl,2H_2O$ und von Na_2PtCl_6 bald. Pressen zwischen Papier. Aus der Mutterlauge scheidet sich noch ein hellgelbes undurchsichtiges und ein anderes Salz ab, das in durchscheinenden Nadeln krist. — Orangefarbene kleine Tafeln. CLEVE (I, 8).

			CLEVE.		
$8NH_3,H_2O_4$	202	16.78			
$2SO_3$	160	13.28			12.84
3Pt	594	49.29		48.91	
6Cl	213	17.66	17.46		
$2H_2O$	36	2.99	3.03	3.11	
$[Pt(NH_3)_4(OH)(SO_4)]_2PtCl_6,2H_2O$	1205	100.00			

5. *Bromid.* $RBr,2H_2O$. — Nach CLEVE *Sulfatohydroxyloplatindiamminbromid.* — Man vermischt gleiche Mol. $BaBr_2$ und $R_2SO_4,3H_2O$, filtriert, engt ein und preßt zwischen Papier ab. — Farblose oder gelbliche Tafeln. Bei 100° wasserfrei. Ll. in Wasser. CLEVE (I, 8).

			CLEVE.	
Pt	198	39.99	39.98	40.10
$4NH_3,H_2O_2$	101	20.40		
SO_3	80	16.17		16.09
Br	80	16.17	16.21	
$2H_2O$	36	7.27		6.89
$[Pt(NH_3)_4(OH)(SO_4)]Br,2H_2O$	495	100.00		

6. *Oxalat.* $R_2C_2O_4,2H_2O$. — Man fällt die h. Chlorid-Lsg. durch $(NH_4)_2C_2O_4$ und preßt zwischen Papier ab. — Schneeweißes Kristallpulver. CLEVE (I, 10).

	Berechnet	CLEVE. Gefunden		
Pt	44.88	44.72		
SO_3	18.15	18.16		
C	2.72		3.02	
H	3.40		3.52	
H_2O	4.08			4.39

7. *Chromate.* α) $R_2CrO_4,2H_2O$. — Nach CLEVE *Hydroxylosulfatoplatindiamminchromat.* — Aus konz. Lsgg. von K_2CrO_4 und von $RCl,2H_2O$ nach einiger Zeit. Trocknen über H_2SO_4. — Citronengelbe, am Gefäßrande stark haftende Halbkugeln von Kristallen. Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O (gef. 2.10%, ber. 1.98). — Das Prod. enthielt wahrscheinlich etwas Chlor. CLEVE (I, 11).

			Cleve.	
2Pt	396	43.49	44.82	44.14
$2SO_3$	160	17.57	18.71	
CrO_3	100.5	11.04		8.19
$8NH_3,2OH,O_3,2H_2O$	254	27.99		
$[Pt(NH_3)_4(OH)(SO_4)]_2CrO_4,2H_2O$	910.5	100.00		

β) $R_2Cr_2O_7$. — Nach Cleve *Sulfatohydroxyloplatindiamminbichromat.* — Aus konz. Lsgg. von RCl und $K_2Cr_2O_7$. Abpressen zwischen Papier und Trocknen bei 100°. — Orangegelbe swl. Fällung. Cleve.

			Cleve.
2Pt	396	40.61	40.43
$2SO_3$	160	16.41	16.25
$2CrO_3$	201	20.62	21.06
$8NH_3,2OH,O_3$	218	22.36	
$[Pt(NH_3)_4(OH)(SO_4)]_2Cr_2O_7$	975	100.00	

b) Nitratokarbonatotetramminplatinikarbonat. **$[Pt(NH_3)_4(NO_3)(CO_3)]_2CO_3$.** — Nach Cleve *Karbonatonitratoplatindiamminkarbonat.* — Die zweite der unten folgenden Analysen stimmt fast vollständig mit einer Formel, die zwischen der obigen und $[Pt(NH_3)_4(OH)(NO_3)]CO_3$ liegt. Cleve (II, 63). Die obige Formel gibt Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) No. 9, 13) an. — Aus wss. $[Pt(NH_3)_4(OH)(NO_3)](NO_3)_2$ fällt $(NH_4)_2CO_3$ einen voluminösen Nd., der sich in sd. W. löst und beim Erkalten in zu Kugeln vereinigten feinen Prismen [α] oder auch in dünnen Schuppen [β] absetzt. Trocknen bei 100°. Cleve (II, 63).

			Cleve.	
			(α)	(β)
2Pt	396	47.36	46.70	48.79
24H	24	2.87		3.82
10N	140	16.75	17.18	17.89
3C	36	4.31	3.77	3.70
15O	240	28.81		
$[Pt(NH_3)_4(NO_3)(CO_3)]_2CO_3$	836	100.00		

c) Halogenosulfato- und -karbonatotetramminplatinisalze. c[1]) *Chlorosulfatotetramminplatinisulfat.* **$[Pt(NH_3)_4Cl(SO_4)]_2SO_4$.(?)** — Nach Cleve *Chlorosulfatoplatindiamminsulfat.* — Scheint sich aus $[Pt(NH_3)_4(PO_4)]Cl,2H_2O$ beim Auflösen in verd. H_2SO_4 und Verdunsten zu bilden. — Feine seidenglänzende ll. Nadeln. — Gef. 40.66 u. 40.00% Pt, 7.33 Cl, 28.44 SO_3 (woraus Pt : Cl : SO_3 = 2 : 1 : 3.50); 44.82 Pt, 24.90 SO_3 (woraus Pt : SO_3 = 2 : 2.8); 44.11 Pt, 23.23 SO_3. Cleve (II, 72).

c[2]) *Chlorokarbonatotetramminplatinikarbonat mit Dichlorotetramminplatininitrat.* **$[Pt(NH_3)_4Cl(CO_3)]_2CO_3$** *mit* $[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$. — Nach Cleve *Karbonatochloroplatindiamminkarbonat mit Chloroplatindiamminnitrat.* — Man tropft zu sd. wss. $(NH_4)_2CO_3$ eine Lsg. von $[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$, filtriert von der noch h. Mutterlauge ab, wäscht mit k. W. und trocknet die voluminösen mkr. Schuppen neben H_2SO_4. Die Mutterlauge setzt beim Erkalten cholesterinähnliche Schuppen eines anderen, nicht näher untersuchten Karbonats ab. — Weißes lockeres Pulver. Zers. sich beim Erhitzen ohne sehr merkliche Detonation. Ll. in mäßig konz. HNO_3 unter Entw. von CO_2. Unmittelbar nach dem Lösen scheidet sich weißes pulvriges $[Pt(NH_3)_4(NO_3)Cl](NO_3)_2$ (gef. 39.83% Pt, 7.38 Cl; ber. 40.60, 7.28) ab. Die Mutterlauge hiervon liefert beim Erkalten ziemlich viel $[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$. Cleve (II, 96).

					Cleve.			
$3CO_2$	132	10.61			11.39	11.62		
3Pt	594	47.74	46.02	46.43				46.64
36H	36	2.90			3.35	3.38		
4Cl	142	11.40	11.37	11.34				12.31
14N	196	15.77					15.60	
9O	144	11.58						
$[Pt(NH_3)_4Cl(CO_3)]_2CO_3.[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$	1244	100.00						

c[3]) *Bromosulfatotetramminplatinisulfat.* $[Pt(NH_3)_4Br(SO_4)]_2SO_4,H_2O$. — Nach Cleve *Bromosulfatoplatindiamminsulfat.* — Man kocht 2 Mol. $[Pt(NH_3)_4Br_2]SO_4$ mit 1 Mol. Ag_2SO_4 und W., läßt das hellgelbe Filtrat vom leicht ausfallenden AgBr erkalten und trocknet über H_2SO_4. — Schwefelgelbe zusammengeballte Nadeln. Bei 150° wasserfrei. Zll. in h. W. Nur $^2/_3$ des SO_4 werden durch Ba-Salz abgeschieden (gef. 16.59%; ber. 15.98). Ueberschüssiges NaBr bildet dunkelbraunes kristallinisches $[Pt(NH_3)_4Br_2]Br_2$ (gef. 34.52% Pt, 53.4 Br; ber. 33.93, 53.84), HCl einen schweren citronengelben Nd., wahrscheinlich von $[Pt(NH_3)_4ClBr]Cl_2$. Cleve (I, 15).

				Cleve.	
2Pt	396	39.68	39.47	39.50	39.54
2Br	160	16.03			16.09
$3SO_3$	240	24.05		23.75	
$8NH_3,O_3$	184	18.44			
H_2O	18	1.80		2.89	
$[Pt(NH_3)_4Br(SO_4)]_2SO_4,H_2O$	998	100.00			

c[4]) *Bromokarbonatotetramminplatinikarbonat.* $[Pt(NH_3)_4Br(CO_3)]_2CO_3,2H_2O$. *α) Allein.* — Nach Cleve *Karbonatobromoplatindiamminkarbonat.* — Doch stellt Cleve (II, 73) selbst einen Gehalt an NO_3 als möglich hin. In der Tat ist die große Abweichung im Platingehalte [s. unten die Analysen], die Cleve infolge eines Rechenfehlers übersah, auffallend. S. M. Jörgensen (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1111). — Man vermischt wss. $[Pt(NH_3)_4Br_2](NO_3)_2$ mit überschüssigem wss. NH_3 und läßt den weißgelben voluminösen aus mkr. Nadeln und Körnern bestehenden Nd. in mehrtägiger Berührung mit der Mutterlauge an einem w. Ort stehen, wodurch er sich unter bedeutender Volumenverminderung in die Verb. verwandelt, die mit k. W. gewaschen, zwischen Papier gepreßt und neben H_2SO_4 getrocknet wird. — Kleine Kristallkörner. Verliert bei 140° NH_3. In stärkerer Hitze unter zischendem Geräusch Zers. Cleve (II, 73).

					Cleve.	
2Pt	396	41.95	40.13		40.52	
8N	112	11.86				
2Br	160	16.95		17.16	16.98	
3C	36	3.81				3.82
32H	32	3.39				3.24
13O	208	22.04				
$[Pt(NH_3)_4Br(CO_3)]_2CO_3,2H_2O$	944	100.00				

β) Mit Dibromotetramminplatininitrat. $[Pt(NH_3)_4Br(CO_3)]_2CO_3,2[Pt(NH_3)_4Br_2](NO_3)_2$. — Man versetzt die sd. Lsg. von $[Pt(NH_3)_4Br_2](NO_3)_2$ mit Na_2CO_3, bis der sich anfangs lösende Nd. bestehen bleibt, filtriert die h. gelbe Fl., läßt erkalten und trocknet über H_2SO_4. — Eigelbe zusammengeballte mkr. Nadeln. Cleve (II, 97).

					Cleve.			
$3CO_2$	132	6.70			5.58	5.09		
4Pt	792	40.15	40.45	40.95				
48H	48	2.43			2.84	2.64		
6Br	480	24.34	24.60	24.53				
20N	280	14.20					13.60	13.71
15O	240	12.18						
$[Pt(NH_3)_4Br(CO_3)]_2CO_3.2[Pt(NH_3)_4Br_2](NO_3)_2$	1972	100.00						

D. Verbindungen des Typus $[PtA_4X_3]Y$.

Phosphatotetramminplatinisalze.

$[Pt(NH_3)_4(PO_4)]^{\cdot} = R$.

1. *Nitrat.* RNO_3,H_2O. — Nach Cleve *Phosphatonitratoplatindiammin.* — Man fällt $[Pt(NH_3)_4(OH)(NO_3)](NO_3)_2$ mit überschüssigem Na_2HPO_4 und trocknet über H_2SO_4. — Schneeweiße kleine schiefe Nadeln. Schwärzt und zers. sich bei 140° bis 150°. Auch bei höherer Temp. erfolgt keine Detonation. Aeußerst wl. in Wasser. P. T. Cleve (*Acta Upsal.* **6**, (1866) No. 5, 62).

			Cleve.
Pt	198	44.88	44.84
P	31	7.03	7.24
5N	70	15.88	16.34
14H	14	3.17	3.33
8O	128	29.04	
$[Pt(NH_3)_4(PO_4)]NO_3,H_2O$	441	100.00	

2. *Chlorid.* $RCl,2H_2O$. — Nach Cleve *Phosphatochloroplatindiammin.* — Raewsky's Formel enthält 3 At. H und 1/2 At. O weniger als Cleve's. Gerhardt gab Raewsky's Salz dieselbe Formel wie Cleve, nur ohne H_2O. — Nach Cleve ist 1/3 PO_4 an Pt, 2/3 an NH_3 gebunden. — 1. Aus $[Pt(NH_3)_4(OH)Cl](NO_3)_2$ und Na_3PO_4. Trocknen bei 100°. Raewsky (*Compt. rend.* **47**, (1847) 1153; *Ann. Chim. Phys.* [3] **22**, (1848) 278; *Ann.* **68**, (1848) 319). — 2. Aus $[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$ und überschüssigem Na_2HPO_4. Cleve (*a. a. O.*, 74). Trocknen neben H_2SO_4. So scheint das Salz schon von Gros dargestellt zu sein. — Aus h. konz. Lsgg. sofort weißes, Raewsky, oder schwach gelbliches Kristallpulver. Cleve. Aus k. verd. Lsg. nach einiger Zeit glänzende Nadelsterne, Raewsky, mkr. Rhomboeder oder schief rhombische Prismen. Cleve. Fast unl. in k. W., Raewsky, Cleve, swl. in h. Verliert über 120°, vollständig bei 150° 1/2 Mol. H_2O. Raewsky.

			Raewsky.			Cleve.		
Pt	198	45.76	47.20	47.10	46.90	44.96	45.21	45.26
4N	56	12.95	13.40	13.43				
P	31	7.17	7.38	7.46				
Cl	35.5	8.23	7.84	7.96	8.00		8.41	
16H	16	3.70	2.70	2.78	2.80			
6O	96	22.19						
$[Pt(NH_3)_4(PO_4)]Cl,2H_2O$	432.5	100.00						
$1/2P_2O_5$	71	16.42				17.46		17.47

3. *Bromid.* $RBr,2H_2O$. — Nach Cleve *Monobromoplatindiamminphosphat*; 1/3 PO_4 an Pt, 2/3 an NH_3 gebunden. — Man fällt $[Pt(NH_3)_4Br_2](NO_3)_2$ durch Na_2HPO_4 und trocknet über H_2SO_4. — Schmutzig gelbe mkr. kurze sechsseitige Prismen oder Blätter. Swl. in W. Beim Behandeln mit verd. H_2SO_4 und Cu oder

Zn werden nach einiger Zeit metallglänzende blaugrüne, nicht näher untersuchte Schuppen gebildet, ohne daß HNO_3 angezeigt wird. Cleve (*a. a. O.*, 75).

						Cleve.			
Pt	198	41.51	40.30	40.12	40.43	40.57	40.79		40.71
4N	56	11.74							
P	31	6.49							
Br	80	16.77		17.19	17.05		16.90		
16H	16	3.36						3.32	
6O	96	20.13							
$[Pt(NH_3)_4(PO_4)]Br,2H_2O$	477	100.00							
$^1/_2P_2O_5$	71	14.89	15.92			16.32			15.85

E. Verbindungen des Typus $[PtA_2B_2X_2]Y_2$.

a) Dibromodiamminpropylendiaminplatinichlorid. **$[Pt(NH_3)_2(C_3H_6(NH_2)_2)Br_2]Cl_2$.** — Man versetzt eine Lsg. von $[Pt(NH_3)_2(C_3H_6(NH_2)_2)]Cl_2$ mit der ber. Menge Br, die gelbe Lsg. mit Aceton und krist. aus W. durch Eindunsten um. — Gelbe Kristalle. Aeußerst ll. in Wasser. A. Werner (*Z. anorg. Chem.* 21, (1899) 238).

	Berechnet	Werner. Gefunden	
Pt	36.03	36.4	36.02
C	6.79	7.02	
N	10.56	10.70	
H	3.02	3.3	

b) Dijododiammindipyridinplatinijodid. **$[Pt(NH_3)_2(C_5H_5N)_2J_2]J_2$. (?)** *α) Erstes Isomeres.* — Hat nach Jörgensen die Konstitution $J_2.Pt{}^{C_5H_5N.C_5H_5N.J}_{NH_3\ .\ NH_3\ .J}$. — Wahrscheinlich beim Versetzen von cis-$[Pt(NH_3)_2(C_5H_5N)_2]Cl_2$ mit nicht überschüssigem J in KJ. — Metallglänzend bronzegelbgrau, in M. fast schwarz. u. Mk. stark dichroitisch. Die dickeren Tafeln sind unter geraden Winkeln gebrochen und undurchsichtig; die dünneren vielfach zerrissene Gestalten, je nach Stellung der Polarisationsebene durchsichtig und hell olivenbraun oder sehr tief violettblau bis undurchsichtig. S. M. Jörgensen (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 507).

β) Zweites Isomeres. — Nach Jörgensen $J_2.Pt{}^{NH_3.C_5H_5N.J}_{C_5H_5N.NH_3.J}$. — Bildet sich wahrscheinlich, wenn man trans-$[Pt(NH_3)_2(C_5H_5N)_2]Cl_2,H_2O$ mit nicht überschüssigen J in KJ versetzt. — Mit bloßem Auge erkennbare braune Nadeln, u. Mk. lang, dünn, zugespitzt und ohne wahrnehmbaren Dichroismus. Jörgensen.

I[b, 3]. Triamminplatinisalze.

A. Verbindungen des Typus $[PtA_3X_3]Y$.

a) Trichlorotriamminplatinichlorid. **$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$.** — Nach Cleve *Platinmonodiamminchlorid* mit der Formel $Cl_2[3NH_3.Pt]Cl_2$. [S. a. S. H. Cl. Briggs (*J. Chem. Soc.* **93**, 1564; *C.-B.* **1908** II, 1337).] Doch sprechen die Ergebnisse der Leitfähigkeitsuntersuchungen von A. Werner u. A. Miolati (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 509) [s. unten] für die obige Konfiguration. — Man kocht $[Pt(NH_3)_3(NO_3)]NO_3$ mit Königswasser und trocknet die sich gut bildenden Kristalle bei 100°.

wobei Kristall-H_2O fortzugehen scheint. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) No. 9, 67). Hellgelbe glänzende rhombische oder hexagonale Blätter. Zll. CLEVE. Leitfähigkeit μ der wss. Lsg. bei den Verdd. v (1 auf 1 g-Mol.):

v	500	1000	2000	
μ	91.43	96.75	106.5	114.1

Beim Stehen der wss. Lsg. tritt anscheinend eine langsame, aber nur teilweise Ionisierung der Cl-At. ein, da μ für v = 500 nach 3 Stdn. 97.50, nach 24 Stdn. 106.5 beträgt. WERNER u. MIOLATI. — Gef. 50.21 % Pt, 10.95 N, 35.43 Cl (ber. 50.64, 10.75, 36.30). CLEVE.

b) Trichlorotritribenzylphosphinoxydplatinichlorid. **[$Pt((C_7H_7)_3PO)_3Cl_3$]Cl.** — Konnte nicht erhalten werden. PICKARD u. KENYON (*Proc. Chem. Soc.* 22, (1906) 42). — Aus der Lsg. des Phosphinoxyds in alkoh. HCl durch $PtCl_4$. — Gelbe, aus h. A. umzukristallisierende Nadeln. — Gef. 58.54 % Pt, 5.21 H (ber. 58.20, 4.98). F. FLEISSNER (*Ber.* **13**, (1880) 1666).

B. Verbindungen des Typus [PtA_3X_2Y]Z.

[Es ist fraglich, ob die angegebene oder eine andere Gruppierung der ionogenen und nichtionogenen Gruppen anzunehmen ist.]

a) Hydroxonitrato-Verbindungen. a¹) *Dihydroxonitratotriamminplatininitrat.* **[$Pt(NH_3)_3(OH)_2(NO_3)$]NO_3,H_2O.** — Nach CLEVE *Hydroxyloplatinmonodiamminnitrat* mit der Formel $(OH)_2[3NH_3,Pt](NO_3)_2,H_2O$. — Aus $AgNO_3$ und [$Pt(NH_3)_3(NO_3)_2Br$]Br,H_2O erhält man AgBr und eine Fl. mit freier HNO_3, die beim Abdampfen die neben H_2SO_4 zu trocknende Verb. liefert. — Weiße mkr. Nadeln. Sll. in W.; daraus kristallisierbar. — Gef. 46.87 % Pt, 15.81 N (ber. 46.57, 16.47). P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) No. 9, 67 [II]).

a²) *Dinitratohydroxotriamminplatinibromid.* **[$Pt(NH_3)_3(NO_3)_2(OH)$]Br,H_2O.(?)** — Nach CLEVE *Bromohydroxyloplatinmonodiamminnitrat* mit der Formel (OH)Br.[$3NH_3$,Pt].$(NO_3)_2,H_2O$. — Aus [$Pt(NH_3)_3(NO_3)_2Br$]Br,H_2O und so viel $AgNO_3$, daß die Hälfte des Br abgeschieden wird. Trocknen über H_2SO_4. — Strohgelbe unvollkommen ausgebildete mkr. Schuppen. L. in W. ohne Schwierigkeit. Die k. Lsg. wird nicht sogleich durch $AgNO_3$ gefällt; beim Kochen scheidet sich das gesamte Br als AgBr ab. — Gef. 40.18 % Pt, 16.07 Br (ber. 40.56, 16.40). CLEVE (II, 68).

b) Nitrato- und Sulfatohalogeno-Verbindungen. b¹) *Dinitratochlorotriamminplatinichlorid.* **[$Pt(NH_3)_3(NO_3)_2Cl$]Cl. (?)** — Nach COSSA *Chloroplatinomonodiamminnitrat.* — Aus [$Pt(NH_3)_3Cl$]$_2PtCl_4$ durch HNO_3. — Farblos, kristallinisch. Unl. in Wasser. A. COSSA (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **3**, (1894) II, 361; *Gazz. chim. ital.* **25**, (1895) II, 505).

b²) *Dinitratobromotriamminplatinibromid.* **[$Pt(NH_3)_3(NO_3)_2Br$]Br,H_2O. (?)** — Nach CLEVE *Bromoplatinmonodiamminnitrat* mit der Formel Br_2.[$3NH_3$,Pt].$(NO_3)_2,H_2O$. — Aus Br und wss. [$Pt(NH_3)_3(NO_3)$]NO_3 beim Abdampfen. — Goldgelbe kleine undeutlich krist. Schuppen. Ll. in W. $AgNO_3$ scheidet beim Kochen das gesamte Br als AgBr ab und führt in [$Pt(NH_3)_3(OH)_2(NO_3)$]NO_3 über. — Gef. 36.16 % Pt, 28.65 Br (ber. 35.92, 29.04). CLEVE.

b[3]) *Dibromonitratotriamminplatinijodid.* **$[Pt(NH_3)_3Br_2(NO_3)]J$. (?)** — Nach CLEVE *Jodonitratoplatinmonodiamminbromid*, $J.(NO_3).[3NH_3,Pt].Br_2$. — Tröpfelt man allmählich Br in die h. wss. Lsg von $\left[\begin{matrix}J \\ (NH_3)_3\end{matrix}Pt\begin{matrix}NH_2 \\ NH_2\end{matrix}Pt\begin{matrix}J \\ (NH_3)_3\end{matrix}\right](NO_3)_4$ [s. bei den mehrkernigen Platiaken] ein, so erfolgt heftige Rk., entweichen Dämpfe von J und läßt die rote, stark nach Br riechende Fl. die Verb., die man über H_2SO_4 trocknet, ausfallen. Die Mutterlauge enthält wenigstens zwei Verbb.: gelbe, neben H_2SO_4 Brom verlierende Kristalle und rote Prismen. — Weißgelbe fast unl. Nadeln. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, (1868) No. 7. 9). S. a. O. CARLGREN u. CLEVE (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 66).

			CLEVE.				
Pt	198	32.93	33.01	32.30			
12H	12	2.00					2.13
2Br	160	26.63			25.58		
4N	56	9.32				9.57	
3O	48	7.98					
J	127	21.14			21.24		
$[Pt(NH_3)_3Br_2(NO_3)]J$	601	100.00					

b[4]) *Sulfatobromotriamminplatinibromid.* **$[Pt(NH_3)_3(SO_4)Br]Br,H_2O$.(?)** — Nach CLEVE *Bromoplatinmonodiamminsulfat* mit der Formel $Br_2.[3NH_3,Pt].SO_4,H_2O$. — Man gibt Br zu $Pt(NH_3)_3SO_4$ und trocknet über H_2SO_4. — Gelbe mkr. Nadeln. Verliert bei 100° bis 110° $^1/_2$ Mol. H_2O (gef. 1.99 %, ber. 1.72). L. in W. ohne Schwierigkeit. — Gef. 37.60 % Pt, 6.39 S, 30.65 Br (ber. 37.84, 6.12, 30.60). CLEVE (II, 69).

$I^{b,4}$. Diamminplatinisalze.

A. Verbindungen des Typus $[PtA_2X_4]$.

A[1]. *Tetra-x-diamminplatinisalze.*

Uebersicht: Verbb. des Typus: a) $[Pt(NH_3)_2X_4]$, S. 697, — b) $[Pt(NH_3)_2X_3Y]$, S. 702, — c) $[Pt(NH_3)_2X_2Y_2]$, S. 703, — d) $[Pt(NH_3)_2X_2YZ]$, S. 705.

a) Verbindungen des Typus **$[Pt(NH_3)_2X_4] = [MX_4]$.**
a[1]) *Trans-Verbindungen.* — *Platinammin-Verbindungen.* — 1. *Tetrahydroxo-Verbindung.* $[M(OH)_4]$. — Nach GERHARDT *Platinammin*; CLEVE *Hydroxyloplatinamminhydroxyd*; KOLBE u. GRIMM *Oxyplatammoniumhydroxyd*; C. WELTZIEN (*Ann.* 97, (1856) 27) $N_2\{H_6Pt\}O_2,2H_2O$; W. ODLING (*Ber.* 3, (1870) 687) $(HO)_2Pt(H_3N)_2.2H(HO)$. — Aus der sd. Lsg. von $[M(NO_3)_4]$ und NH_3 erhält man beim Erkalten glänzende, den Gefäßwänden stark anhaftende Kristalle, die man durch Dekantieren von der Fl. trennt, dann mit W. auskocht und bei 130° trocknet. Die Mutterlauge scheidet beim Verdunsten noch mehr Kristalle ab. GERHARDT (*Compt. Chim.* **1850**, 273; *Ann.* 76, (1850) 311). — Gelbes schweres stark glänzendes Pulver aus mkr. sehr kurzen schiefen rhombischen Säulen. GERHARDT. Hellgelber kristallinischer, fast unl. Nd. ODLING (*a. a. O.*, 686). Bei 130° unverändert; verknistert bei höherer Temp., indem W. und NH_3 entweichen und Pt zurückbleibt. Kaum l. in reinem W.; ll. in h. verd. Säuren, selbst in Essigsäure. Sd. KOH löst nicht und entwickelt kein NH_3. GERHARDT.

			Gerhardt.
Pt	198	66.00	65.66
2N	28	9.33	9.70
4O	64	21.34	
10H	10	3.33	3.36
[Pt(NH$_3$)$_2$(OH)$_4$]	300	100.00	

2. *Tetranitrato-Verbindung.* [M(NO$_3$)$_4$]. — Nach Gerhardt *zweifach salpetersaures Platinammin*; Cleve *Nitratoplatinamminnitrat*; Odling (NO$_3$)$_2$Pt(H$_2$N)$_2$.2HNO$_3$. — Man dampft trans-[M(OH)$_2$(NO$_3$)$_2$],2H$_2$O mit einem Ueberschuß von HNO$_3$ ab. Nachdem die meiste HNO$_3$ verflüchtigt ist, erstarrt die Fl. zum Kristallbrei, der mit k. W. gewaschen und bei 100° getrocknet wird. Gerhardt (*a. a. O.*, 310); P. T. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) No. 9, 36). — Gelbes Kristallpulver. Gerhardt. Farblose oder schwach gelbliche mkr. vierseitige schief abgeschnittene Prismen. Cleve. Unl. in k., wl. in h., ll. in h. salpetersäurehaltigem Wasser. Gerhardt. Die gelbliche heiß gesättigte wss. Lsg. setzt beim Erkalten das Salz unverändert ab. Gerhardt; Cleve. Aus w. HCl krist. beim Erkalten [MCl$_4$] nebst unverändertem [M(NO$_3$)$_4$]. KCl bildet beim Kochen sehr langsam [MCl$_4$]. Cleve.

			Gerhardt.	Cleve.
Pt	198	41.22	41.17	40.95
6H	6	1.25	1.40	1.57
6N	84	17.15	17.42	17.11
13O	192	40.01		
[Pt(NH$_3$)$_2$(NO$_3$)$_4$]	480	100.00		

3. *Disulfato-Verbindung.* [M(SO$_4$)$_2$]. — Nach Gerhardt *doppeltschwefelsaures Platinammin*; Cleve *Sulfatoplatinamminsulfat*; Weltzien N$_2${H$_6$Pt}O$_2$,2SO$_3$.

α) *Wasserfrei.* — Man löst [M(OH)$_4$] in H$_2$SO$_4$, dampft ab, behandelt mit A. und trocknet bei 120°. — Gelb. Schmeckt sauer. Zll. in h. W.; unl. in A. — Gef. 46% Pt (ber. 46.69). Gerhardt.

β) *Mit 3 Mol. H$_2$O.* — Man versetzt trans-[MCl$_4$] mit Ag$_2$SO$_4$, filtriert, versetzt die Lsg. mit etwas H$_2$SO$_4$, dampft ein und trocknet über H$_2$SO$_4$. — Gelbweiße Kristallmasse. Verliert bei 100° 1$^1/_2$ Mol. H$_2$O (gef. 5.24%, ber. 5.66). Ll. in W., unter Zers. und B. von trans-[M(OH)$_2$(SO$_4$)],H$_2$O. Cleve (*a. a. O.*, 40).

			Cleve.	
Pt	198	41.44	40.96	41.51
2N	28	5.85		
2S	64	13.39	13.69	13.91
12H	12	2.51		
11O	176	36.81		
[Pt(NH$_3$)$_2$(SO$_4$)$_2$],3H$_2$O	478	100.00		

4. *Tetrachloro-Verbindung.* [MCl$_4$]. — Nach Gerhardt (*a. a. O.*, 307) N$_2$H$_2$Pt.4HCl; Weltzien N$_2${H$_6$Pt}Cl$_4$; Odling Cl$_2$Pt(H$_2$N)$_2$.2HCl. S. a. die Formulierung von S. H. Cl. Briggs (*J. Chem. Soc.* **93**, 1564; *C.-B.* **1908** II, 1337). — Nach der elektrischen Leitfähigkeit [Zahlen im Original und unten] liegt eine undissoziierte Verb. vor. A. Werner u. Ch. Herty (*Z. physik. Chem.* **38**, (1901) 351). Ueber die Ionisierung der Verb. s. a. E. Petersen bei S. M. Jörgensen (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 135). — 1. Man leitet durch in sd. W. verteiltes trans-[Pt(NH$_3$)$_2$Cl$_2$] Chlor, bis das blaßgelbe Salz citronengelb wird, und ein Tropfen der Fl. u. Mk. nur gelbe Kristalle zeigt. Gerhardt. Man leitet unter ständigem Rühren Cl ein, bis die anfangs gelbliche Fl. sich rötlich zu färben anfängt. Grimm (*Ann.* **99**, (1856) 80).

— 2. Man kocht trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ mit Königswasser oder mit $KMnO_4$ und HCl und reinigt durch Umkristallisieren aus sd. Wasser. CLEVE (*a. a. O.*, 30). Man gibt das $KMnO_4$ in sehr geringem Ueberschuß zur h., etwas mit HCl angesäuerten Lsg. des trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. ODLING (*a. a. O.*, 686). — 3. Bei der Darst. von gewöhnlichem Hydroxylaminchlorhydrat hat man, nach Abscheidung des NH_4Cl durch $PtCl_4$, Lsgg. des Hydroxylaminsalzes einzudampfen, die häufig etwas überschüssiges $PtCl_4$ enthalten. Aus diesen Lsgg. setzt sich neben $(NH_4)_2PtCl_6$ oft die Verb. ab. W. LOSSEN (*Ann.* **160**, (1871) 247). S. a. H. ALEXANDER (*Ueber hydroxylaminhaltige Platinbasen, Dissert.*, *Königsberg* **1887**, 20). — 4. Cis-$[Pt(NH_3)_2(NH_2OH)_2]Cl_2$ wird im Kolben mit starker HCl gekocht und der gelbe Bodensatz aus h. W. umkrist. Dabei bilden sich verschieden farbige und verschieden geformte Kristalle, auch gelbe und grüne Oktaeder. Der am schwersten in h. W. l. Rückstand ist die Verbindung. F. HOFFMANN (*Hydroxylaminhaltige Platinbasen, Dissert.*, *Königsberg* **1889**, 18). — 5. Bildet sich, wenn man trans-$[Pt(NH_3)_2(C_5H_5N)_2]Cl_2,H_2O$ mit $KMnO_4$ und HCl chloriert und mit sehr überschüssiger HCl kocht, gleichzeitig mit trans-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$, besonders beim Stehen und Erkaltenlassen. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 515).

Nach (1) citronengelbes schweres Pulver aus kleinen Oktaedern, anscheinend mit quadratischer oder rechtwinkliger Basis, GERHARDT, glänzende Quadratoktaeder, GRIMM; nach (2) durch quadratische Flächen abgestumpft. CLEVE. Nach (2) hellgelb, aus sd. W. beim Abkühlen isolierte Oktaeder oder quadratische Tafeln. ODLING. Nach (3) citronengelbe Blättchen. LOSSEN. Nach (4) harte, beim Erhitzen nicht verpuffende Kristalle. HOFFMANN. — Fängt bei 200° bis 216° an sich langsam zu zers. CLEVE. — Wl. in [k., ODLING] W., LOSSEN, 1 T. in etwa 100 T. W. von 0°, in 33 bis 34 T. von 100°, CLEVE; leichter l. in sd. Wasser. ODLING. Gefrierpunktserniedrigung für v = 250 : 0.028°, also mol. Depression 70.0. PETERSEN (*a. a. O.*, 136). Die Leitfähigkeit einer Lsg. von der Verd. v = 1000 (1 auf 1 g-Mol.) ist sofort nach möglichst schnellem Lösen praktisch Null (3.52 μ), steigt aber mit der Zeit an, indem Hydrolyse durch W. eintritt, und beträgt nach a Minuten:

a	1	4	7	10	15	20	60
μ	4.43	8.17	11.95	14.92	20.15	23.88	33.40

Die Lsg. strebt einem, wahrscheinlich mit der Wassermenge wechselnden Gleichgewichtszustande zu. A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 51; s. a. **14**, (1894) 609). Elektrische Leitfähigkeit μ_1 bei 25° und μ_2 bei 0° und der Verd. v für zwei verschiedene Lsgg. und Veränderung μ_3 bei v = 1000 mit der Zeit (nach t Minuten) nach PETERSEN (*a. a. O.*, 135):

v	125	250	500	1000	2000	4000
μ_1	135.2*)	142.3	155.5	180.0	204.9	242.3
μ_2		116.5**)	123.5	128.5	128.8	128.6

*) Nach 2½ Stunden 135.3, **) nach 4 Stunden 103.6, 6½ Stunden 101.3.

t	0	10	20	35	60	240
μ_3	62.0	92.7	111.8	145.7	187.7	318.2

— Das Cl wird durch Ag-Verbb. erst bei längerem Kochen vollständig gefällt. Weder konz. HNO_3 noch H_2SO_4 greift beim Kochen an. KOH löst beim Kochen ohne Entw. von NH_3. Die goldgelbe Lsg. gibt mit Säuren einen schmutzig gelben, nicht weiter untersuchten Nd. GERHARDT; CLEVE. — NH_3 löst beim Kochen zur hellgelben Fl., die $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ (gef. 48.33 % Pt, 3.18 H; ber. 48.53, 2.99) beim Verdunsten liefert. GERHARDT. Die ammoniakalische Lsg. setzt auf Zusatz von A. einen weißen käsigen in W. ll. Nd. ab. Er enthielt bei 100° 53.41 % Pt und 23.19 Cl, nach dem Erwärmen mit HCl 50.56 % Pt und 30.40 Cl; nach teilweisem Lösen in W. und Verdunsten in der Leere blieb ein gelblicher kaum kristallinischer Rückstand mit 48.27 % Pt, 29.53 Cl und 2.68 H_2O. CLEVE.

			Gerhardt. (1)		Grimm. (1)	Cleve. (2)	Lossen. (3)	Hoffmann. (4)		Jörgensen. (5)
Pt	198	52.95	52.76	52.88	52.69	52.58	52.64	52.3	51.75	52.58
2N	28	7.49	7.43				8.05	7.68	7.85	
6H	6	1.60	1.77				1.67			
4Cl	142	37.96	38.09		38.08	38.06	37.28	37.6	38.04	38.05
$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$	374	100.00	100.07				99.64			

5. *Tetrabromo-Verbindung.* $[MBr_4]$. — Nach Cleve *Bromoplatinamminbromid.* — Man fügt Br zu mit W. vermischtem trans-$[Pt(NH_3)_2Br_2]$. — Orangegelbes schweres Pulver aus vierseitigen mkr. Tafeln oder Oktaedern. Wl. in W. mit kräftiger Farbe. — Gef. 36.51 % Pt, 57.46 Br (ber. 35.85, 57.98). Cleve (*a. a. O.*, 31).

6. *Tetrajodo-Verbindung.* $[MJ_4]$. — Aus Jodtinktur und trans-$[Pt(NH_3)_2J_2]$. — Schwarzes amorphes Pulver. Kochen mit NH_3 bräunt, anscheinend unter B. von $\left[\overset{J}{\underset{(NH_3)_3}{}}Pt\overset{NH}{\underset{NH}{}}Pt\overset{J}{\underset{(NH_3)_3}{}}\right]J_2$ (gef. 37.4 % Pt, ber. 37.6). Kochen mit starker KOH färbt orangegelb, unter Entw. von wenig oder keinem NH_3. — Der gewaschene gelbe Körper scheint nach der Stärke der KOH oder der Zeit der Einw. von verschiedener Zus. zu sein (gef. bei verschiedenen Darst.: 50.97 % Pt, 33.97 J; 51.19 Pt, 7.64 N; 63.92 Pt, 15.02 J; 59.4 Pt). Er ist unl. in W.; entwickelt beim Kochen mit $KMnO_4$ und HCl langsam J und hinterläßt ein 57.8 bis 58.8 % Pt und 27.2 bis 28.5 % Cl enthaltendes amorphes Pulver. [Vgl. $Pt_2(NH_3)_4J_6$ und $Pt_2(NH_3)_4J_5$ bei den Platiaken unbekannter Natur.] — Säuren liefern schwarze Prodd., die enthalten: bei Anwendung von H_2SO_4 49 % Pt und nur 3 S; bei Anwendung von HCl 47.97 % Pt, 34.47 J, 6.0 Cl. Auch HNO_3 färbt anfangs schwarz; beim Kochen wird unter Entw. einiger Joddämpfe ein gelbes Prod. von wechselnder Zus. gebildet. Die davon getrennte Fl. liefert bei starkem Einengen ll. jodfreie Krusten, vielleicht trans-$[M(NO_2)_2(NO_3)_2]$ (gef. 43.75 % Pt, 18.22 N; ber. 44.18, 18.76). — Gef. 26.65 % Pt, 68.34 J (ber. 26.74, 68.66). Cleve (*a. a. O.*, 32).

a²) *Cis-Verbindungen.* — Nach Cleve *Platinsemidiamminverbindungen.* — 1. *Allgemeines.* — Das Hydroxyd ist für sich nicht bekannt. Die andern Verbb. sind isomer mit den trans-Verbb. Aehnlich wie diese, nur aus cis-$[Pt(NH_3)_2X_4]$-Verbb. erhalten. Aus $[MCl_4]$ wird durch $AgNO_3$ nur schwierig das gesamte Cl als AgCl gefällt; die entstehende Nitrato-Verb. ist wahrscheinlich $[Pt(NH_3)_2(OH)_3(NO_3)]$ [s. dieses]. — Die Isomerieen zwischen den trans- und cis-Verbb. erklären Blomstrand und Cleve durch die Annahme, im trans-$[MCl_4]$ seien zwei Cl-At. mit dem Pt, die beiden andern mit dem NH_3, im cis-$[MCl_4]$ 3 Cl-At. mit Pt, das vierte mit NH_3 verbunden. Jörgensen (*ds. Handb. 6. Aufl.*, III, 1092).

2. *Tetrachloro-Verbindung.* $[MCl_4]$. — Nach der elektrischen Leitfähigkeit [Zahlen im Original und unten] liegt eine undissoziierte Verb. vor. A. Werner und Ch. Herty (*Z. physik. Chem.* 38, (1901) 351). Kann als Amid der Tetrachlorplatinsäure ($H_2[Pt(OH)_2Cl_4]$) aufgefaßt werden, da es entsprechend den andern Amiden aus der Ammonium-Verb. durch Wasserabspaltung entsteht. A. Miolati (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 465). — 1. Man behandelt cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ mit Cl oder kocht mit HNO_3. P. T. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) No. 9, 58). — 2. Man behandelt frisch gefälltes und gewaschenes $Ag_2Pt(OH)_2Cl_4$ in der Kälte mit ziemlich konz. NH_4Cl-Lsg., filtriert, verdampft, läßt erkalten oder neben H_2SO_4 stehen, löst NH_4Cl mit k. W. und trocknet über H_2SO_4. S. M. Jörgensen (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 355 [I]). — Orangefarbenes schweres Pulver aus mkr. rhombischen oder hexagonalen Blättchen, zuweilen aus flachen Nadeln oder Zwillingskristallen. Wird bei 160° ohne Gewichtsverlust olivengrün, bei 210° dunkelgrün, zers. sich langsam bei 240°. 1 T. löst sich bei 0° in 300, bei 100° in 65 T. Wasser. Cleve. Gefrierpunktserniedrigung für $v = 250 : 0.014°$, also mol. Depression = 24.0. E. Petersen bei S. M. Jörgensen (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 135). Die Leitfähigkeit ist nach möglichst schnellem Lösen praktisch Null (gef. bei der Verd. $v = 1000$ l auf 1 g-Mol. 6.99 μ; bei einer andern Lsg. für $v = 1000 : 3.08$, $v = 2000 : 7.94$), steigt aber mit der Zeit an, indem Hydrolyse durch W. eintritt, und beträgt nach a Minuten:

a	2	4	7	10	15
μ	9.02	11.04	14.62	16.63	20.52

A. Werner u. A. Miolati (*Z. physik. Chem.* 12, (1893) 51). Elektrische Leitfähigkeit μ bei 25° und der Verd. v und Veränderung μ_1 bei der Verd. v = 1000 mit der Zeit [nach t Minuten] nach Petersen:

v	125	250	500	1000
μ	16.9	20.6	24.0	27.3*)

t	0	5	15	30	60
μ_1	25.6	32.0	39.6	53.3	79.2

*) nach 3 Stunden 36.1.

Konz. H_2SO_4 zers. nicht. Alkalihydroxyde lösen zu einer hellgelben Fl., ohne erhebliche Entw. von NH_3. SO_2 liefert beim Einleiten in die sd. Lsg. cis-$[Pt(NH_3)_2(HSO_3)Cl]$. Cleve.

			Cleve.			Jörgensen.
				(1)		(2)
Pt	198	52.95	52.48	52.31		53.05
2N	28	7.49			7.96	} 9.13
6H	6	1.60				
4Cl	142	37.96	37.62			38.01
$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$	374	100.00				100.19

3. *Tetrabromo-Verbindung.* $[MBr_4]$. — Aus cis-$[Pt(NH_3)_2Br_2]$ wie die trans-Verb. Das orangegelbe Kristallpulver wird aus h. W. umkrist. und bei 100° getrocknet. — Dunkelrote glänzende Schuppen aus mkr. flachen Prismen oder dünnen rhombischen und hexagonalen Tafeln. Wl. in k. W. mit tief gelber Farbe. — Gef. 35.80% Pt, 57.98 Br (ber. 35.85, 57.98). Cleve (*a. a. O.*, 59).

4. *Tetrajodo-Verbindung.* $[MJ_4]$. — 1. Man gibt KJ zu der (viel NH_4Cl enthaltenden) Mutterlauge von cis-$[MCl_4]$ (dargestellt aus $Ag_2Pt(OH)_2Cl_4$), läßt 24 Stunden stehen und wäscht wenig beigemengtes $[MJ_4.J_2]$ mit k. W. fort. — 2. Man behandelt cis-$[MCl_4]$ wie bei (1). — Kleine glänzende jodähnliche Kristalle. Nach (1) (und nach (2) aus stark NH_4Cl enthaltender Lsg.) u. Mk. anscheinend regelmäßige sechsseitige vielfach zusammengewachsene undurchsichtige Tafeln, nach (2) (und nach (1) aus von NH_4Cl freier Lsg.) fächerförmig gruppierte rechtwinklige durch ein Doma zugeschärfte Prismen. Swl. in Wasser. Jörgensen (I, 357).

	Berechnet	Jörgensen. Gefunden (1)	(2)
Pt	26.76	27.03	27.02
J	68.65	68.71	

5. *Tetraperjodo-Verbindung.* $[MJ_4.J_2]$. — Man fügt h. Jodtinktur zu cis-$[MJ_4]$ und trocknet bei 100°. — Schwarzes Pulver aus schwarzen oder tief purpurnen mkr. kleinen hexagonalen Tafeln, die anscheinend verzerrte Reguläroktaeder sind. Zwl. in W. mit tief purpurroter Farbe. Alkalihydroxyde färben bräunlich, dann zinnoberrot, beim Erhitzen unter reichlicher Entw. von NH_3 gelb. Die alkal. Lsg. scheidet auf Zusatz von HJ zuerst einen schwarzen voluminösen Nd., dann Kristalle der ursprünglichen Verb. ab. Cleve (*a. a. O.*, 59).

			Cleve.					
Pt	198	19.91	19.52			20.03		
2N	28	2.81					2.90	
6H	6	0.61						
6J	762	76.67		74.75	75.45			75.65
$[Pt(NH_3)_2J_4.J_2]$	994	100.00						

a³) *Verbindung von unbekannter Konfiguration. Tetracyano-Verbindung.* [$M(CN)_4$]. — 1. Man kocht ein Gemenge von $3[K_2Pt(CN)_4,3H_2O]Cl$ und NH_3, bis der weiße pulvrige Nd. sich nicht mehr vermehrt, läßt erkalten, filtriert, wäscht gut aus und krist. zur völligen Reinigung aus großen Mengen von sd. W. um. — 2. Aus $K_2PtCl_2(CN)_4$ durch NH_3 in der Wärme. In besserer Ausbeute als nach (1). — Schneeweißes Kristallpulver. U. Mk. homogene dicke glänzende rhombische Platten. Th. Wilm (*Ber.* 22, (1889) 1544; *J. russ. phys. Ges.* 21, (1889) 346, 436).

			Wilm.		
			(1)		
Pt	58.55	58.16	58.45	58.50	58.30
H	1.80		1.93	1.97	1.83
C	14.41		14.53	14.46	14.53
N	25.22		25.78	25.72	
[$Pt(NH_3)_2(CN)_4$]	99.98		100.69	100.65	

b) Verbindungen des Typus **[$Pt(NH_3)_2X_3Y$] = [MX_3Y].** 1. *Trihydroxonitrato-Verbindung.* [$M(OH)_3(NO_3)$]. (?) — Nach Cleve *Hydroxyloplatinsemidiamminnitrat*, $(HO)_3.[2NH_3,Pt].NO_3$. — Beim Kochen von cis-[MCl_4] mit $AgNO_3$ wird ein Teil, beim darauf folgenden Abdampfen des Filtrats das gesamte Cl als AgCl abgeschieden, und unter Entweichen von N_2O_5 ein Rückstand erhalten, aus dessen wss. Lsg. A. einen gelbweißen voluminösen amorphen Nd. fällt, der ohne Schwierigkeit in W. l. ist und beim Verdampfen der Lsg. als ambragelbes Gummi zurückbleibt. Letzteres enthält 55.81 % Pt, 12.96 N (ber. 57.88, 12.18) und liefert beim Auflösen in HNO_3 und Abrauchen der Säure im Wasserbade einen amorphen Rückstand mit 43.17 % Platin. P. T. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) No. 9, 60).

2. *Nitritotrichloro-Verbindung.* [$MCl_3(NO_2)$]. — Nach Cleve *Chloroplatinamminnitritochlorid*, $Cl_2.[2NH_3,Pt].NO_2.Cl$]. — S. a. die folgende Verb. — Man erhitzt wss. K_2PtCl_4 mit trans-[$M(NO_2)_2(NO_3)_2$], wobei die dunkelrote Fl. bald gelb wird. Bei 100° getrocknet. — Hell orangefarbene mkr. dicke rhombische Tafeln. Cleve (*a. a. O.*, 39).

			Cleve.	
Pt	198	51.26	51.38	
3N	42	10.88		10.52
H_6O_2	38	10.30		
3Cl	106.5	27.56	27.56	
[$Pt(NH_3)_2(NO_2)Cl_3$]	384.5	100.00		

3. *Nitratotrichloro-Verbindung.* [$MCl_3(NO_3)$]. (?) — Diese Verb., der ihr Entdecker die Zus. $Pt_2N_6H_{12}Cl_6O_5$ gibt, formuliert S. M. Jörgensen (*ds. Handb.*, *6. Aufl.*, III, 1154) wie oben angegeben, mit ½ At. O mehr, oder als [$M(NO_2)Cl_3$], mit ½ At. O weniger. — Man läßt rauchende HNO_3 auf cis-[$Pt(NH_3)_2Cl_2$] wirken, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in sd. W., verdunstet und krist. aus W. mit ⅓ H_2SO_4 oder HCl um. — Gelbe Prismen. Bei 130° undurchsichtig, bei 200° unter Umherschleudern zers. 100 T. der bei 18° gesättigten wss. Lsg. enthalten 1.8, 100 T. der sd. gesättigten 6 T. Salz. Unl. in abs. A. oder Ae. Sd. konz. HNO_3,HCl oder $H_2C_2O_4$ zers. nicht, konz. H_2SO_4 erst bei starkem Erhitzen unter Entw. von HCl. KOH entwickelt erst in der Hitze NH_3 und bildet einen gelben Körper. NH_3 löst in der Kälte, leichter beim Erwärmen. $AgNO_3$ scheidet nur einen Teil des Cl ab. $(NH_4)_2C_2O_4$ und Na_2SO_4 fällen nicht. M. Peyrone (*Cimento* 2, 387; *J. B.* 1855, 421).

4. *Jodotrimethylo-Verbindung.* [$M(CH_3)_3J$].[?] — *Bzw. Diamminotrimethylplatinijodid.* — Man erhitzt Trimethylplatinijodid mit einem Gemisch von Bzl., A. und konz. NH_3 auf dem Wasserbad und verdampft zur Trockne. — Weiße kristallinische Schuppen. Wl. in W., mäßig l. in Bzl. oder Ae., sll. in A., Aethylacetat oder Aceton. Fast unl. in Chloroform oder Petroläther. KOH entwickelt beim Erhitzen NH_3. — Gef. 48.27 % Pt (ber. 48.58). W. J. Pope u. St. J. Peachy (*J. Chem. Soc.* 95, (1909) 573; s. a. *Proc. Chem. Soc.* 23, (1907) 86).

c) Verbindungen des Typus $[\mathbf{Pt(NH_3)_2X_2Y_2}] = [\mathbf{MX_2Y_2}]$. c[1]) *Trans-Verbindungen.* 1. *Dihydroxodinitrato-Verbindung.* $[M(OH)_2(NO_3)_2],2H_2O$. — Nach CLEVE *Hydroxyloplatinamminnitrat* $(OH)_2[2NH_3,Pt](NO_3)_2.2H_2O$; GERHARDT neutrales *Platinamminnitrat*; ODLING (*Ber.* 3, (1870) 687) $OPt(H_2N)_2.2HNO_3,3H_2O$. — 1. Fällt beim Vermischen von $Pt(NO_3)_4$ mit NH_3 kristallinisch nieder. BERGMANN. — 2. Man kocht trans-$[MCl_4]$ mit überschüssigem $AgNO_3$, so lange noch AgCl fällt, filtriert sd., läßt erkalten und trocknet bei 100°. GERHARDT (*Ann.* 76, (1850) 309); CLEVE (*a. a. O.*, 36). — Gelber, GERHARDT, weißgelber, CLEVE, Kristallsand, aus mkr. rhombischen oder hexagonalen Blättchen. CLEVE. Wl. in k. W. mit gelblicher Farbe, GERHARDT, l. ohne Schwierigkeit in heißem. CLEVE. Die Lsg. rötet Lackmus. GERHARDT. Sie gibt mit HCl gelbe Oktaeder (wohl von trans-$[MCl_4]$), mit $K_2Cr_2O_7$ einen zinnoberroten Niederschlag. CLEVE. HCl verändert in der Kälte das Salz nicht, bildet bei gelindem Erwärmen trans-$[MCl_4]$. GERHARDT.

			GERHARDT.			
Pt	198	46.46	46.96	46.33	46.33	46.27
4N	56	13.15	13.15		13.00	
12H	12	2.82	3.15		2.84	3.03
10O	160	37.57				
$[Pt(NH_3)_2(OH)_2(NO_3)_2],2H_2O$	426	100.00				

2. *Dinitritodinitrato-Verbindung.* $[M(NO_2)_2(NO_3)_2]$. — Nach CLEVE *Nitratoplatinamminnitrit*, $(NO_3)_2[2NH_3,Pt](NO_2)_2$. — Man kocht trans-$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ mit HNO_3, wobei sich rote Dämpfe entwickeln, läßt die eingedampfte Lsg. an einem w. Orte stehen und trocknet über H_2SO_4. — Farblose quadratische Täfelchen. Bei 100° unverändert. KJ fällt aus der wss. Lsg. schwarzes trans-$[MJ_4]$ (gef. 26.13% Pt; ber. 26.74). CLEVE (*a. a. O.*, 37).

			CLEVE.		
Pt	198	44.18	44.05		
6H	6	1.34			1.46
6N	84	18.76	18.65	18.22	
10O	160	35.72			
$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2(NO_3)_2]$	448	100.00			

3. *Dihydroxosulfato-Verbindung.* $[M(OH)_2(SO_4)],H_2O$. — Nach CLEVE *Hydroxyloplatinamminsulfat*, $(OH)_2[2NH_3,Pt]SO_4,H_2O$. — Aus trans-$[MCl_4]$ und Ag_2SO_4. Man filtriert, dampft ein und trocknet über H_2SO_4 oder bei 100°. — Strohgelbe harte Krusten von Aggregaten mkr. Nadeln. Wl. in W. HCl scheidet lange ziegelgelbe Nadeln ab, wahrscheinlich von einer Chlorosulfato-Verb., aber mit Oktaedern von trans-$[MCl_4]$ gemischt. CLEVE (*a. a. O.*, 40).

			CLEVE.	
Pt	198	52.10	51.82	51.49
2N	28	7.37		
S	32	8.42	8.82	8.48
10H	10	2.63		
7O	112	29.48		
$[Pt(NH_3)_2(OH)_2(SO_4)],H_2O$	380	100.00		

Nicht völlig silberfrei. CLEVE.

4. *Dinitritodichloro-Verbindung.* $[M(NO_2)_2Cl_2]$. *a) Allein.* — Nach CLEVE *Chloroplatinamminnitrit*, $Cl_2[2NH_3,Pt](NO_2)_2$. — Man erhitzt konz. wss. trans-$[M(NO_2)_2(NO_3)_2]$ mit überschüssiger HCl und trocknet die bald ausfallende Verb. bei 100°. — Farblose kleine glänzende rhombische Schuppen. Ll. in h., wl. in k. W. Die Lsg. wird durch Ag-Salze nicht gefällt. CLEVE (*a. a. O.*, 38). [Analyse auf S. 704.]

β) *Mit 2 Mol. $AgNO_2$.* — Nach CLEVE *Chloroplatinamminargentonitrit*, $Cl_2[2NH_3, Pt]Ag_2(NO_2)_4$. — Man löst 1 Mol. von α) und 2 Mol. $AgNO_2$ in sd. W. und läßt erkalten. — Gelblichweiße kleine rhombische Schuppen. Ll. in h., schwieriger l. in k. W. $BaCl_2$ in aeq. Menge gibt beim Kochen einen Nd. von AgCl und aus dem Filtrat rhombische, kein Ba enthaltende Schuppen. CLEVE.

α)			CLEVE.
Pt	198	50.12	49.59
$N_4H_6O_4$	126	31.92	
Cl	71	17.96	16.16
$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2]$	395	100.00	

β)	Berechnet	CLEVE. Gefunden
Ag	30.73	29.91
Pt	28.15	28.32
Cl	10.09	10.00

α) enthielt wohl etwas $[M(NO_2)_2(NO_3)Cl]$. CLEVE.

5. *Dinitratodichloro-Verbindung mit Tetramminplato-Chloroplatoat.* $2[M(NO_3)_2Cl_2],5[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$. — S. bei den Tetramminplatosalzen, S. 444.

6. *Dinitritodibromo-Verbindung.* $[M(NO_2)_2Br_2]$. — Nach CLEVE *Bromoplatinamminnitrit*, $Br_2[2NH_3,Pt](NO_2)_2$. — Bei Zusatz von Br zu trans-$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$. Trocknen bei 100°. — Hellorangegelbe mkr. dicke rhombische Tafeln. Swl. in W. Na_2SO_3 gibt weiße mkr. quadratische Tafeln, nach einer unvollständigen Analyse wahrscheinlich $[Pt(NH_3)_2(NaSO_3)Cl]$. — Gef. 41.00% Pt, 12.10 N, 33.09 Br (ber. 40.89, 11.57, 33.06). CLEVE (*a. a. O.*, 39).

7. *Dihydroxooxalato-Verbindung.* $[M(OH)_2(C_2O_4)]$. — Aus der Dinitrato-Verb. durch $(NH_4)_2C_2O_4$. Man krist. aus h. W. um und trocknet bei 120°. — Gelbe Blättchen. Explodiert beim Erhitzen. — Gef. 53.16% Pt, 7.93 N, 2.92 H, 6.19 C (ber. 53.22, 7.52, 2.68, 6.45). GERHARDT (*Ann.* **76**, (1850) 310).

c²) *Cis-Verbindungen.* 1. *Dihydroxosulfato-Verbindung.* $[M(OH)_2(SO_4)]$.(?) — Nach CLEVE *Platinsemidiammoniumsalz.* — Cis-$[MCl_4]$-Lsg. scheidet beim Kochen mit Ag_2SO_4, vollständiger, wenn die Lsg. an einem w. Orte verdunstet wird, AgCl ab. Bei weiterem Einengen erhält man eine gelbe pflasterähnliche halbflüssige M. und aus dieser durch Auflösen in h. W. kleine Kugeln, die zur halbfl. Schicht zusammenfließen und nach vollständigem Erkalten ein gelbes Harz bilden. — Ll. in verd. H_2SO_4. Aus der etwas konz. Lsg. scheiden sich kleine weißliche Körner, vielleicht von cis-$[M(SO_4)_2]$ ab, die jedoch kaum von anhängender H_2SO_4 frei zu erhalten sind. — Gef. nach dem Trocknen bei 100° 55.40% Pt, 8.19 S (ber. 54.68, 8.84). CLEVE (*a. a. O.*, 62).

2. *Dinitritosulfato-Verbindung.* $[M(NO_2)_2(SO_4)]$. — Nach BLOMSTRAND $(H_3N:NO_2)_2PtSO_4$. — Aus $[M(NO_2)_2Cl_2]$ oder $[M(NO_2)_2Br_2]$ durch H_2SO_4. — Gelbe Nadeln. C. W. BLOMSTRAND (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **25**, (1869) 224; *Ber.* **2**, (1869) 204; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, (1870) 144).

3. *Dinitritodichloro-Verbindung.* $[M(NO_2)_2Cl_2]$. — Nach CLEVE *Chloronitritoplatinsemidiamminnitrit*, $Cl_2(NO_2)[2NH_3,Pt]NO_2$; BLOMSTRAND $(H_3N:NO_2)_2PtCl_2$. — Durch Addition von Cl an cis-$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$. Trocknen bei 100°. BLOMSTRAND; CLEVE (*a. a. O.*, 61). — Hellstrohgelbe kurze Prismen, BLOMSTRAND, spröde Nadeln. L. in W. Ag-Salze scheiden nur 1 Cl-At. ab, sodaß $AgNO_3$ die Verb. $[M(OH)(NO_2)_2Cl]$ liefert. Beim Kochen mit 2 Mol. $AgNO_2$ wird nur 1 Mol. AgCl abgeschieden, N_2O_3 entweicht, und die hellgelbe Lsg. scheidet kleine strohgelbe Körner oder Nadeln ab, die Ag, Pt und Cl enthalten, näher nicht untersucht sind. CLEVE.

4. *Dinitritodibromo-Verbindung.* $[M(NO_2)_2Br_2]$. — Nach CLEVE *Bromonitritoplatinsemidiamminnitrit*, $Br_2(NO_2)[2NH_3,Pt]NO_2$; BLOMSTRAND $(H_3N:NO_2)_2PtBr_2$. — Durch Addition von Br an cis-$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$. Trocknen bei 100°. BLOMSTRAND; CLEVE (*a. a. O.*, 61). — Dunkelorangefarbige, bei langsamem Kristallisieren mehrere

cm lange Nadeln, BLOMSTRAND, u. Mk. rhombische vierseitige Prismen mit Domenflächen am Ende. Wl. in W. zu einer gelben Fl. Ag_2SO_4-Lsg. scheidet beim Kochen 1 At. Br als AgBr ab; die Lsg. liefert beim Abdampfen gelbe Kristalle nebst überschüssigem Ag_2SO_4. CLEVE.

3.			CLEVE.
Pt	198	50.12	49.46
$N_4H_6O_4$	126	31.92	
2Cl	71	17.96	18.12
$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2]$	395	100.00	

4.			CLEVE.
Pt	198	40.89	41.03
4N	56	11.57	
H_6O_4	70	14.48	
2Br	160	33.03	33.38
$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Br_2]$	484	100.00	

d) Verbindungen des Typus $[Pt(NH_3)_2X_2YZ] = [MX_2YZ]$.
1. *Hydroxodinitritochloro-Verbindung.* $[M(OH)(NO_2)_2Cl]$. — Nach CLEVE *Chlorohydroxylonitritoplatinsemidiamminnitrit,* $(OH)Cl(NO_2)[2NH_3,Pt]NO_2$. — Man kocht cis-$[M(NO_2)_2Cl_2]$ mit W. und $AgNO_3$ und läßt die heiß filtrierte Fl. erkalten. — Blaßgelbe lange sehr flache vierseitige in h. W. ll. Prismen. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) IX, 62).

2. *Dinitritonitratochloro-Verbindung.* $[M(NO_2)_2(NO_3)Cl]$. — Nach CLEVE *Chloronitratoplatinamminitrit,* $Cl(NO_3)[2NH_3,Pt](NO_2)_2$. — Ist vermutlich in geringer Menge im trans-$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2]$ vorhanden. CLEVE (*a. a. O.*, 38). — Etwas HCl fällt aus der sehr konz. Lsg. von $[M(NO_2)_2(NO_3)_2]$ kleine farblose rhombische bei 100^0 zu trocknende in W. ll. Schuppen. CLEVE (*a. a. O.*, 37).

1.	Berechnet		CLEVE. Gefunden
Pt	198	52.58	52.40
Cl	35.5	9.42	9.44

2.	Berechnet		CLEVE. Gefunden
Pt	198	46.98	47.42
Cl	35.5	8.42	8.63

A². *Aminverbindungen.*

Uebersicht: a) Alkylendiaminverbindungen, S. 705. — b) Verbindungen mit Pyridin und Homologen, S. 705. — c) Andere Verbindungen mit C, N und H im Amin, S. 710. — d) Verbindungen mit C, N und O, bzw. Cl, im Amin, S. 711.

a) Alkylendiaminverbindung. *Tetrachloropropylendiaminplatin.* $[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)Cl_4]$. — Man leitet Cl in die Lsg. von cis-$[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)Cl_2]$, konz., wobei die Farbe dunkelrot und zum Schluß wieder hellgelb wird, und krist. aus W. durch Eindunsten über H_2SO_4 in der Leere um. — Citronengelbe flache ll. Kriställchen. — Gef. 46.95% Pt, 6.97 N (ber. 46.92, 6.87). A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 241).

b) Verbindungen mit Pyridin und Homologen.
b¹) *Allgemeines.* — TH. ANDERSON (*Phil. Mag.* [4] **9**, (1855) 145, 214; *Ann.* **96**, (1855) 199; *Trans. Roy. Soc. Edinb.* **21**, (1857) 219; *Proc. Edinb. Soc.* **3**, (1857) 309) beobachtete zuerst, daß $2C_5H_5N.HCl,PtCl_4$ beim Erhitzen in wss. Lsg. HCl abspaltet und $[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$ bildet. Er faßt die letztere Verb. auf als „zweifach salzsaures Salz von Platinopyridin“, entstanden nach $2C_5H_5N.HCl,PtCl_4 = C_{10}H_8PtN_2,4HCl + 2HCl$. G. WILLIAMS (*Edinb. phil. J.* [2] 2, (1856) 324; *J. prakt. Chem.* **67**, (1856) 247) machte bald darauf dieselbe Beobachtung und faßte die Rk. ebenso auf. [Bestätigt wurden die Beobachtungen ANDERSON's auch von C. LIEBERMANN u. C. PAAL (*Ber.* **16**, (1883) 531).] Während ANDERSON schloß, daß die Pyridinkörper nicht Nitrilbasen sein könnten, meinte A. WURTZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] **45**, (1855) 369), daß Pt den H der organischen Nitrile ersetzen könne. Gegen die Annahme einer solchen Substitution war J. G. GENTELE (*J. prakt. Chem.* **93**, (1864) 298). Er gab die Formel $PtCl_2(N_2H_2C_{10}H_6)(HCl)_2$ [Pyridin = $HNHC_5H_3$] an. BLOMSTRAND (*Chemie der Jetztzeit, Heidelberg* **1869**, 409) formulierte die Gleichung der Rk. folgender-

maßen: $((C_5H_5)HN.ClCl)_2PtCl_2 = 2HCl + Cl_2Pt(N(C_5H_5)Cl)_2$, bemerkte aber gleichzeitig als ungewöhnlich, daß die 4Cl-At. „amphogen" wirken. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. soc. chim.* [2] 40, (1883) 271 [I]) gab die Gleichung $2C_nH_{2n-5}N.HCl,PtCl_4 = 2C_nH_{2n-5}N,PtCl_4$ [oder $PtCl_2(C_nH_{2n-5}NCl)_2$] + 2HCl. Von $[Pt(C_5H_5N)Cl_5]H.C_5H_5N$ nahm er an, daß es zur Hälfte aus $[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$ und zur Hälfte aus $2C_5H_5N.HCl,PtCl_4$ bestände. Bei seinen Verss. erhielt er (I, 466) fast stets „Gemenge beider Verbb." und konnte reines $[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$ nur schwierig darstellen. Schon früher (*Bull. soc. chim.* [2] 39, (1883) 498) hatte er auch bei den Homologen des Pyridins die gleiche Rk. beobachtet, aber gef., daß die Schnelligkeit bei den verschiedenen Basen eine sehr verschiedene sei. [Näheres im Original.] Er (I, 271) wollte die Rk. zur Unterscheidung der verschiedenen Basen anwenden. S. HEDIN (*Om Pyridinens Platinbaser, Lund* 1886 [I]; *Acta Lund.* [II] 22, (1886/87) Nr. 3 [II]) entdeckte die Isomerieerscheinungen bei $[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$. Dabei wurde von JÖRGENSEN [ersichtlich aus *J. prakt. Chem.* [2] 33, (1886) 509)] [entsprechend der Auffassung des cis- und trans-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ als Platosemidipyridinchlorid, $Cl.Pt.C_5H_5N.C_5H_5N.Cl$, und Platopyridinchlorid, $Pt(C_5H_5N.Cl)_2$] die ANDERSON'sche Verb. zunächst als unsymmetrisch, $\frac{Cl.}{Cl.}Pt\frac{.C_5H_5N.C_5H_5N.Cl}{.Cl}$, betrachtet, mußte aber dann umgekehrt gerade als symmetrisch (Formel $Cl_2Pt(C_5H_5N.Cl)_2$) konstituiert angesehen werden, da JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 351) später nachwies, daß die Formeln für die isomeren NH_3- und C_5H_5N-Verbb. überhaupt zu vertauschen sind, und da das danach als symmetrisch aufzufassende Chloroplatosemidipyridinchlorid durch Reduktion der ANDERSON'schen Verb. entsteht. Doch hatte A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* 3, (1893) 320) schon vorher seine sterische Auffassung von der Isomerie der Platinsemiammin- und Platinammin-Verbb. begründet und den „semi"-Verbb. die cis-Form, den anderen die trans-Form zuerteilt, sodaß sich die Raumformeln ergeben:

Anderson'sches Salz: Oktaeder mit Cl oben und unten; in der Ebene Cl, C_5H_5N (hinten) und Cl, C_5H_5N (vorn).

Isomeres: Oktaeder mit Cl oben und unten; in der Ebene Cl, C_5H_5N (hinten) und C_5H_5N, Cl (vorn).

Der gesamte Verlauf der ANDERSON'schen Rk. wurde endlich aufgeklärt durch WERNER u. FASSBENDER (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 123), die das Zwischen-Prod. $[Pt(C_5H_5N)Cl_5]H.C_5H_5N$ nachwiesen und dessen Umwandlung in das Ausgangs- und End-Prod. zeigten.

b²) *Tetra-x-dipyridinplatin.* **$[Pt(C_5H_5N)_2X_4] = [MX_4]$.** 1. *Disulfato-Verbindung.* — B. aus $[MCl_4]$ s. unter 2.

2. *Tetrachloro-Verbindung.* $[MCl_4]$. α) *Trans-Verbindung.* — Hat die Formel $Cl_2.Pt.[N(C_5H_5).Cl]_2$, in der ein „3-atomiges" Radikal an „5-atomigen" N gebunden ist. C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* 4, (1871) 49). Nach HEDIN (I; II, 22, 49) gehört das Prod. von ANDERSON hierher. — Läßt sich aus trans-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ und Chlorwasser nicht darstellen. HEDIN. — 1. Aus $[Pt(C_5H_5N)_4]Cl_2$ oder $[Pt(C_5H_5N)_4]SO_4$ und Chlorwasser in der Wärme. HEDIN. — 2. Man versetzt die mit HCl stark angesäuerte Lsg. von $[Pt(C_5H_5N)_4]Cl_2$ mit etwas mehr $KMnO_4$ als zur Oxydation von Pt¨ zu Pt¨¨ nötig ist, kocht mit überschüssiger HCl und trocknet an der Luft und bei 100°. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 33, (1886) 509, 515 [I]). — 3. Man chloriert trans-$[Pt(NH_3)_2(C_5H_5N)_2]Cl_2,H_2O$ mit $KMnO_4$ und HCl und kocht mit einem großen Ueberschuß von HCl. JÖRGENSEN (I). — Nach (1) schwefelgelbes Pulver, HEDIN, nach (2) gelber undeutlich kristallinischer Nd., nach (3) gelbes Salz, dessen Form selbst bei starker Vergrößerung nicht deutlich erkennbar ist. JÖRGENSEN (I). Fast unl. in W. und Alkohol. HEDIN. Swl. H_2S in der zur Reduktion zu Pt¨ nötigen Menge bildet bei mehrtägigem Schütteln (neben wenig PtS) trans-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$. $Na_2S_2O_8$ reduziert die trans-, im Gegensatz zur cis-Verb., sehr langsam. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 372 [II]).

			Hedin. (1)		Jörgensen. (2)	(3)	
Pt	158	39.39	39.33	39.37	39.24	39.6	39.41
C_5H_5N	195	31.92					
Cl	142	28.69			28.18	28.84	28.60
$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$	495	100.00					
N		5.66	5.91				

β) Cis-Verbindung. — 1. Man behandelt cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ mit so viel Chlorwasser, daß das Gemisch nach dem Umschütteln nach Cl riecht. Hedin (II, 12). Durch Königswasser, $KMnO_4$ oder Cl oxydiert A. Cossa (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 2, (1893) II, 334; *Gazz. chim. ital.* 24, (1894) I, 393). — 2. Unrein: Man erwärmt cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ mit konz. wss. $NaNO_2$ und gießt in HCl. E. Koefoed (*Om nogle Nitroso-Platinammoniakforbindelser, Dissert., Kopenhagen* 1894, 68). — 3. Man versetzt 1 g cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ in 600 bis 700 ccm sd. W. mit einem Gemisch von HCl und einem geringen Ueberschuß von $KMnO_4$ und erhitzt den sofort entstehenden Nd. mit der Fl. noch 24 Stunden auf dem Wasserbade. Jörgensen (II, 368). — 4. Man gibt H_2PtCl_6 zur sd. Lsg. von cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ und trocknet über H_2SO_4. Jörgensen (II). — 5. Bei Einw. von Pyridin auf $[Pt(C_5H_5N)Cl_5]H$. A. Werner u. Fassbender (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 140). — 6. Man befreit $2C_5H_5N.HCl,PtCl_4$ sorgfältig von überschüssigem PtC_4, löst in h. W. und läßt 5 bis 6 Stunden [mehrere Tage, Gr. Williams (*Edinb. phil. J.* [2] 2, (1856) 324; *J. prakt. Chem.* 67, (1856) 247)] kochen. Zusatz von so viel Pyridin, daß die austretende Menge HCl genau gebunden wird, befördert die Rk. sehr. Th. Anderson (*Ann.* 96, (1855) 200). Bestätigt von C. Liebermann u. C. Paal (*Ber.* 16, (1883) 531). Eine salzsäurefreie Lsg. des Chloroplatinats dissoziiert sich schon beim Stehen bei gewöhnlicher Temp. (2 g in 150 ccm W. in 45 Tagen quantitativ). Cossa. — 7. Man erhitzt $2C_5H_5N.HCl,PtCl_4$ 8 Stunden auf 140° bis 145°, wobei es 0.7%, und dann 8 Stunden auf 180° bis 190°, wobei es 18.6% an Gew. verliert. Für 2 Mol. HCl wäre der Verlust 12.86%, sodaß also die Zers. schon zu weit gegangen ist, wie sich auch an der an den Wänden des Gefäßes erhaltenen Schicht von Pt zu erkennen gibt. Man zieht den Rückstand mit W. aus, erhitzt ihn wiederholt auf dem Wasserbade mit mäßig starkem Königswasser (HNO_3 von D. 1.20 und HCl von D. 1.10) und wäscht wiederholt mit w. Wasser. L. Balbiano (*Atti dei Linc. Mem.* [4] 7, (1890) 519). — 8. Man erhitzt 3 g $2C_5H_5N.HCl,PtCl_4$ 24 Stunden mit 200 ccm W., wäscht und trocknet. Ausbeute 2.35 g (ber. 2.61). Jörgensen (II, 369). — 9. Man gibt zur Aufschwemmung von 10 g $C_5H_5N.HCl,2HgCl_2$ in wenig W. einen großen Ueberschuß von 50%ig. KOH, dest. im Dampfstrom, versetzt 500 ccm des Destillats mit einer Lsg. von 3.442 g trockenem Na_2PtCl_6 in etwa 30 ccm W. und kocht eine halbe Stunde am Rückflußkühler. Die Mutterlauge des dabei erhaltenen Nd. der Verb. gibt beim Verdampfen und Aufnehmen des Rückstandes mit W. neue Mengen der Verb. Ausbeute 3.2 g (ber. 3.7). Balbiano (*a. a. O.*, 520). Nach demselben Verf. erhielt eine Ausbeute von 3.25 g Jörgensen (II, 369).

Nach (1) hellbraunes Pulver, aus A. feine Körner von unbestimmbarer Form. Hedin. Nach (3) bei 150facher Vergrößerung eben noch kristallinisch. Jörgensen (II, 368). Nach (5) schwefelgelbe kleine Nadeln, staurolithische Durchkreuzungszwillinge von hoher Doppelbrechung. Werner u. Fassbender. Nach (6) gelbes, Anderson, citronengelbes, Liebermann u. Paal, Pulver, schwefelgelbe u. Mk. glänzende kurze gerade abgeschnittene stark doppelbrechende sechsseitige Prismen, oft staurolithähnlich verwachsen, nicht unter geraden Winkeln. Nach (7) von derselben Farbe wie das Prod. von Anderson, aber nicht so deutlich kristallinisch, u. Mk. ab und zu ähnliche Formen wie die des letzteren, am häufigsten verästelte Aggregate undeutlicher Nadeln. Jörgensen (II, 369). — Wird an den dem Licht zugänglichen Stellen blaß, anscheinend ohne Aenderung

der Zus. HEDIN. — Unl. in W., HEDIN, ANDERSON, fast unl. in k., swl. in h., JÖRGENSEN (II, 369); unl. in Säuren, ANDERSON; swl. in Alkohol. HEDIN. KOH zers. in der Kälte langsam, bei Siedehitze schnell unter Entw. von Pyridin. ANDERSON. H_2S in einer bei 0° gesättigten Lsg. gibt bei 5 bis 6 Stunden langem Erhitzen auf 100° PtS_2 und Pyridinchlorhydrat. BALBIANO (*a. a. O.*, 521). 2 Mol. HCl werden beim Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 180° addiert unter quantitativer B. von $2C_5H_5N.HCl,PtCl_4$. WERNER u. FASSBENDER (*a. a. O.*, 142). Königswasser (1 Vol. HNO_3 der D. 1.40 und 3 Vol. HCl der D. 1.16) verändert bei 7 bis 8 Stunden langem Erwärmen nicht (gef. 39.33% Pt, ber. 39.30). BALBIANO (*a. a. O.*, 522). Reduktion zu cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ ist bei dem nach (6) und (7) dargestellten auf verschiedene Weise möglich, so durch mehrtägiges Auswaschen mit 5%ig. $Na_2S_2O_3$-Lsg. bei gewöhnlicher Temp. oder durch 8-stündiges Erhitzen mit K_2PtCl_4 auf dem Wasserbad. JÖRGENSEN (II, 370). Ag-Salze reagieren beim Kochen langsam. 2 Aeq. Ag_2SO_4 bilden so das Sulfat, ein in W. swl. Gummi. $K_2Cr_2O_7$ liefert einen orangeroten Nd. von Chromat. ANDERSON (*a. a. O.*, 201).

			HEDIN.			KOEFOED.	JÖRGENSEN.
				(1)		(2)	(4)
Pt	197.4	39.68	39.34	39.34	38.91	39.95	39.34
10C	120	24.12					
10H	10	2.01					
2N	28	5.65				5.80	
4Cl	142	28.54			28.81	26.55	28.51
$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$	497.4	100.00					

			ANDERSON.	WILLIAMS.	LIEBERMANN u. PAAL.	BALBIANO.	
			(6)	(6)	(6)	(7)	(9)
Pt	197.4	39.68	39.60	39.44	39.41	39.74	39.48
10C	120	24.12	24.30				
10H	10	2.01	2.14				
2N	28	5.65					
4Cl	142	28.54	28.56		28.30	28.42	28.99
$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$	497.4	100.00					

3. *Tetrabromo-Verbindung.* $[MBr_4]$. *Cis-Verbindung.* — Man behandelt cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Br_2]$ mit Br-W., so lange noch Br aufgenommen wird. — Orangefarbiges, in A. und W. äußerst wl. Pulver. — Gef. 29.09% Pt, 48.11 Br (ber. 28.97, 47.54). HEDIN (II, 13).

4. *Dichlorodibromo-Verbindung.* $[MCl_2Br_2]$. *Cis-Verbindung.* — Aus cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ und Bromwasser wie bei 3. — Orangefarbiges Pulver. Unl. in W.; fast unl. in A.; daraus mkr. Prismen. HEDIN.

	Berechnet	HEDIN. Gefunden		
Pt	33.39	33.37	33.33	
N	4.79			4.87

5. *Tetrajodo-Verbindung.* $[MJ_4]$. (?) *Cis-Verbindung.* — Konnte nicht erhalten werden. — Bei Einw. von J auf cis-$[Pt(C_5H_5N)_2J_2]$ wird das J sehr leicht aufgenommen. Aus dem schwarzen zu viel J enthaltenden Prod. wird durch A. zu wenig, durch eine verd. Lsg. von $Na_2S_2O_3$ zu viel J entfernt. HEDIN.

b[3]) *Tetrachlorodipikolinplatin.* $[Pt(C_6H_7N)_2Cl_4]$. *α) Mit Pikolin von fraglicher Konstitution.* — Aus $2C_6H_7N.HCl,PtCl_4$ beim Kochen mit Wasser, H. VOHL (*Arch. Pharm.* **194**, (1870) 233); bei einige Tage langem Erwärmen

mit W. auf 170° neben $[Pt(C_6H_7N)Cl_4]$, W. RAMSAY (*Phil. Mag.* [5] 4, (1877) 241); erst nach 8- bis 10-tägigem Kochen, bei Ggw. von etwas Pikolin schon in einigen Stunden. TH. ANDERSON (*Ann.* 96, (1855) 203). Auch DEWAR (*Assoc. franç. l'avancem. Scienc.* 1877, 349) [bei W. OECHSNER DE CONINCK (*Ann. Chim. Phys.* [5] 27, (1882) 468 [II])] und OECHSNER DE CONINCK (II) erhielten die Verb. — Gelbe wl. Körner. VOHL.

		VOHL.	RAMSAY.
	Berechnet	Gefunden	
Pt	37.63	37.5	37.59
Cl	26.98	27	26.35

β) Mit β-Pikolin. — [A. LADENBURG (*Ber.* 23, (1890) 2690, 2729 [II]) nahm zwei verschiedene β-Pikoline, von ihm β- und β'-Pikolin genannt, an (was C. STOEHR (*Ber.* 23, (1890) 3153 [I]) bestritt), deren Unterschied „besonders" in den „modifizierten Salzen" deutlich würde. Sicherlich sind seine Beobachtungen auf trans- und cis-$[Pt(C_6H_7N)_2Cl_4]$ zurückzuführen.] — Man kocht die wss. Lsg. von $2C_6H_7N.HCl,PtCl_4$, A. BAEYER (*Ann.* 155, (1870) 288), C. STOEHR (*J. prakt. Chem.* [2] 45, (1892) 29 [II]), filtriert die noch h. Lsg. ab, wäscht mit h. W. und trocknet bei 120°. BAEYER. — Hellgelber körniger schwerer Nd., BAEYER; gelbe Nadeln, A. LADENBURG (*Ber.* 21, (1888) 286 [I]); hellgelber Nd. von kristallwasserfreien mkr. Blättchen oder Nädelchen von schwefelgelber Farbe mit einem Stich ins Grünliche. STOEHR (I, II). Die Verb. mit β-Pikolin ist glänzend rotgelb, die mit β'-Pikolin matt grüngelb. LADENBURG (II). Schm. bei 256° bis 258°, BAEYER, unter lebhafter Zers. und Verkohlung bei 257° bis 257.5°, STOEHR (I), bei 259°. STOEHR (II). Schmp. der β-Pikolin-Verb. 240° bis 241°, der β'-Verb. 256° bis 258°. LADENBURG (II). Wl. in W., LADENBURG (I); kaum l. selbst beim Kochen. STOEHR (I, II).

		BAEYER.	STOEHR.	LADENBURG.	
	Berechnet von LADENBURG.	Gefunden			
				(β)	(β')
Pt	37.24	37.1	37.05	36.88	
C	27.58			26.69	27.81
H	2.68			3.11	2.91

γ) Mit γ-Pikolin. — RAMSAY [s. oben bei α)] beschreibt seine Verb. als mit γ-Pikolin erhalten, hatte aber ein Gemenge in Händen. — Schmp. 228°. Wl. in Wasser. LADENBURG (I, 287).

b[4]) *Tetrachlorodi-β-lutidinplatin.* $[Pt(C_7H_9N)_2Cl_4]$. — Man kocht 3 g β-Lutidinchloroplatinat (aus Cinchonin) und 145 g W. 1¼ bis 1½ Stunden (Ausbeute quantitativ), W. OECHSNER DE CONINCK (*Compt. rend.* 91, (1880) 296 [I]; II, 460; *Bull. soc. chim.* [2] 39, (1883) 498 [III]); die wss. Lsg. (aus Brucin [α] oder synthetisch [β]) anhaltend, wodurch sich die Verb. allmählich abscheidet. STOEHR (II, 37, 40). — Gelbe Täfelchen. OECHSNER DE CONINCK. Hellgelbe mkr. meist unregelmäßig vier- oder sechsseitige Blättchen. Schm. bei 240° [α] oder 243° [β] unter Zers. Selbst in sd. W. kaum löslich. STOEHR. — Gef. 35.45 % Pt (ber. 35.62). OECHSNER DE CONINCK. Gef. nach (α) 35.03 u. 35.59 % Pt, nach (β) 35.38 (ber. 35.34). STOEHR.

b[5]) *Tetrachlorodi-β-collidinplatin.* $[Pt(C_8H_{11}N)_2Cl_4]$. — [Nach A. CALM u. K. VON BUCHKA (*Die Chemie des Pyridins und seiner Derivate*, *Braunschweig* 1889/91, 75) ist das β-Collidin Oechsner's wohl β(3)-Methyl-γ(4)-Aethylpyridin.] — Man behandelt $2C_8H_{11}N.HCl,PtCl_4$ mit sd. W. — Gelbes kristallinisches Pulver. — Gef. 33.70 u. 33.52 % Pt (ber. 33.90). W. OECHSNER DE CONINCK (I, 297; II, 472, 510).

c) Andere Verbindungen mit C, N und H im Amin. c[1]) *Tetrachlorodichinolinplatin.* $[Pt(C_9H_7N)_2Cl_4]$. — 1. Man erhitzt $2C_9H_7N.HCl,PtCl_4$ mit überschüssigem W. und so viel freier Base, daß beim Schütteln das Doppelsalz völlig gel. wird, $1^1/_2$ bis 2 Stunden zum gelinden Kochen und läßt erkalten. OECHSNER DE CONINCK (III, 263). Chinolinchloroplatinat (aus Cinchonin und aus Brucin) gab unter verschiedenen Reaktionsbedingungen keine Anderson'sche Rk. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. soc. chim.* [2] **40**, (1883) 274). — Grau, amorph. Schm. unter Zers. bei 195°. — Gef. 32.50 u. 33.00% Pt (ber. 33.00). OECHSNER DE CONINCK (III).

c[2]) *Tetrachloroditetrahydrochinolinplatin.* $[Pt(C_9H_{11}N)_2Cl_4]$. — Man versetzt die h. wss. konz. Lsg. des Chlorhydrats der Base mit einem schwachen Ueberschuß von $PtCl_4$ und verdunstet in der Leere. — Blaß orangegelbe feine Tafeln. — Gef. 31.97% Pt, 35.85 C, 3.78 H (ber. 32.56, 35.70, 3.64). OECHSNER DE CONINCK (II, 480).

c[3]) *Tetrachlorodipropionitrilplatin.* $[Pt(C_2H_5CN)_2Cl_4]$. — Aus den Bestandteilen. — Braungelbes Pulver. — Gef. 43.92% Pt (ber. 42.84). W. HENKE (*Ann.* **106**, (1858) 283).

c[4]) *Tetra-x-dibenzonitrilplatin.* $[Pt(C_6H_5CN)_2X_4]$. 1. *Tetrachloro-Verbindung.* $[Pt(C_6H_5CN)_2Cl_4]$. — Die von HENKE (*a. a. O.*, 285) beschriebene Verb. ist eine andere und nicht sicher ein chemisches Individuum. L. RAMBERG (*Platineföreningar af Fenylkarbylamin och Benzonitril, Lund* **1903**; *Ber.* **40**, (1907) 2586). — 1. Aus Benzonitril und $PtCl_4$. HENKE. — 2. Man leitet Cl in die Chloroform-Lsg. von $[Pt(C_6H_5CN)_2Cl_2]$. RAMBERG. — Nach (1) dunkelbraune M., HENKE; nach (2) gelber kristallinischer Nd. Schm. bei 114° bis 115° unter Zers. Swl. in sämtlichen Mitteln. Weit weniger zersetzlich als $[Pt(C_6H_5CN)_2Cl_2]$. RAMBERG.

	Berechnet	HENKE. Gefunden nach (1)		RAMBERG. (2)	
Pt	35.89	37.04	35.53		35.02
Cl	26.13			26.15	

2. *Tetrabromo-Verbindung.* $[Pt(C_6H_5CN)_2Br_4]$. Aus der Lsg. von $[Pt(C_6H_5CN)_2Br_2]$ in Chloroform und Br. — Roter kristallinischer in sämtlichen Mitteln swl. Nd. — Gef. 27.29% Pt, 44.15 Br (ber. 27.03, 44.37). RAMBERG (*a. a. O.*, 2587).

c[5]) *Tetrachloro-β,β-dimethyldipyridilplatin.* $[Pt(C_{12}H_{12}N_2)Cl_4]$. — [β,β-Dimethyldipyridil ist koordinativ zweiwertig.] — Durch mehrstündiges Kochen der wss. Lsg. von $C_{12}H_{12}N_2.2HCl,PtCl_4$. – Hellgelber kristallinischer Nd.; nach dem Trocknen fast weißgelb. So gut wie unl. selbst in sd. W. — Gef. 36.71% Pt (ber. 37.37). C. STOEHR u. M. WAGNER (*J. prakt. Chem.* [2] **48**, (1893) 5).

c[6]) *Tetrachlorodi-4,5-dimethylpyrimidinplatin.* $[Pt(C_6N_2H_8)_2Cl_4]$. — Aus der Base und $PtCl_4$. — Gelbliche Häutchen, die sich nach einigem Stehen zu kleinen kugelartig vereinigten spitzigen Kriställchen verdichten. Schm. bei 242° bis 243° unter Aufschäumen und Dunkelfärbung. — Gef. 34.75% Pt (ber. 35.26). J. SCHLENKER (*Ber.* **34**, (1901) 2815).

c[7]) *Tetrachlorodi-4,5-methylaethylpyrimidinplatin.* $[Pt(C_7N_2H_{10})_2Cl_4]$. — Gelbe zugespitzte Nädelchen. Wird bei 205° dunkel und fast schwarz; schm. zwischen 210° und 215° zu einer dunklen M. — Gef. 33.56% Pt (ber. 33.53). A. BYK (*Ber.* **36**, (1903) 1918).

c[8]) *Tetrachlorodijaborinplatin.* $[Pt(C_9H_{14}N_2)_2Cl_4]$. — Amorpher Nd. Bildet in h. W. oder in verd. A. leicht ein zähes Oel, das bei Berührung mit h. W. wieder von neuem gesteht. [Nähere Angaben fehlen.] E. HARDY u. G. CALMELS (*Bull. soc. chim.* [2] **48**, (1887) 232).

d) Verbindungen mit C, N und O, bzw. Cl, im Amin. d[1]) *Tetrachlorodi-α-methylisoxazolplatin.* $[Pt(C_4H_5NO)_2Cl_4]$. — Man erwärmt die wss.-alkoh. Lsg. des Isoxazols kurze Zeit mit $PtCl_4$. — Goldgelbe derbe Kriställchen. Schmp. ungefähr (bei schnellem Erhitzen etwas höher als bei langsamem) 210° bis 212°. Selbst gegen sd. W. völlig beständig. L. CLAISEN (*Ber.* **42**, (1909) 65). [Analysen fehlen.]

d[2]) *Tetrachlorodi-β-hydroxaethylpyridinplatin.* $[Pt(C_7H_9NO)_2Cl_4]$. — Aus den Bestandteilen in wss. Lsg. — Gelbbrauner Nd. Wärme zers. leicht. Wl. in W.; völlig l. in verd. HCl. [Nähere Angaben fehlen.] HARDY u. CALMELS (*a. a. O.*, 230).

d[3]) *Tetra-x-diamidoacetatoplatin.* $[Pt(NH_2CH_2COOH)_2X_4] = [MX_4]$. 1. *Tetrachloro-Verbindung.* $[MCl_4]$. — Man kocht in stark salzsäurehaltigem W. aufgeschwemmtes $[Pt(NH_2CH_2COOH)_2Cl_2],2H_2O$ unter Durchleiten von Cl und läßt die Lsg. verdunsten. — Goldglänzende schöne Blättchen. Schm. unter Aufblähen und Zers. bei 206°. Ll. in Alkohol. G. WALLIN (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **49**, (1892) 32).

2. *Tetrabromo-Verbindung.* $[MBr_4]$. — 1. Aus $[MCl_4]$ und KBr. — 2. Aus $[Pt(NH_2CH_2COOH)_2Br_2],2H_2O$ in HBr und Br. — 3. Aus $[Pt(NH_2CH_2COO)_2Br_2]$ und HBr. — Aus der sauren Lsg. beim Verdunsten rote glänzende dünne Prismen, aus der verd. Lsg. bei langsamem Kristallisieren kleine Warzen. Wird bei 185° schwarz; schm. unter Zers. bei 200°. WALLIN (*a. a. O.*, 33).

1.	Berechnet	WALLIN. Gefunden
Pt	40.04	40.28
Cl	29.15	28.16

2.	Berechnet	WALLIN. Gefunden
Pt	29.32	29.58
Br	48.12	47.12

3. *Dichlorodibromo-Verbindung.* $[MCl_2Br_2]$. — 1. Durch Einw. von Br auf die Lsg. von $[Pt(NH_2CH_2COOH)_2Cl_2],2H_2O$ in salzsaurem W. — 2. Am besten: Durch Kochen des Tetrabromosalzes mit HCl. — Orangegelbe Blätter. WALLIN (*a. a. O.*, 34).

	Berechnet	WALLIN. Gefunden
Pt	33.85	33.89
Cl	12.32	12.13
Br	27.77	27.44

4. *Tetrajodo-Verbindung.* $[MJ_4]$. — 1. Aus $[Pt(NH_2CH_2COO)_2J_2]$ und HJ. — 2. Aus $[MCl_4]$ beim Kochen mit KJ. — Jodfarbige Prismen. [Analysen fehlen.] WALLIN (*a. a. O.*, 35).

5. *Dibromodijodo-Verbindung.* $[MBr_2J_2]$. — Aus $[Pt(NH_2CH_2COO)_2Br_2]$ und HJ. — Jodfarbige Kristalle. — Gef. 26.01 % Pt (ber. 25.69). WALLIN (*a. a. O.*, 35).

d[4]) *Tetra-x-diamidoessigsäureaethylesterplatin.* $[Pt(NH_2CH_2COOC_2H_5)_2X_4] = [MX_4]$. 1. *Tetrachloro-Verbindung.* $[MCl_4]$. — Aus $[Pt(NH_2CH_2COOH)_2Cl_4]$ durch A. und HCl-Gas. — Gelbe Nadeln. Schm. bei 199°. Unl. in A. und Wasser. WALLIN (*a. a. O.*, 35).

	Berechnet	Wallin. Gefunden
Pt	35.91	36.11
C	17.67	17.91
H	3.31	3.53

2. *Dichlorodibromo-Verbindung.* $[MCl_2Br_2]$. — 1. Man schüttelt fein verteiltes $[Pt(NH_2CH_2COOC_2H_5)_2Cl_2]$ mit Br-W. und etwas HCl. — 2. Durch Aethylieren von $[Pt(NH_2CH_2COOH)_2Cl_2Br_2]$. — Nach (2) orangegelber Nd. Schmp. (nach (1)) 185°. Unl. in W. und Alkohol. Wallin (*a. a. O.*, 36).

	Berechnet	Wallin. Gefunden nach (1)	(2)	
Pt	30.85	31.34	32.35	32.45
C	15.19		15.82	15.90
H	2.84		3.10	3.15

d[5]) *Tetrachlorodi-β-pyridin-α-milchsäureplatin.* $[Pt(C_8H_9NO_3)_2Cl_4]$. — Verfilzte prismatische Nadeln. [Nähere Angaben fehlen.] Hardy u. Calmels (*a. a. O.*, 227).

d[6]) *Tetrachlorodijaborinsäureplatin.* $[Pt(C_{19}H_{25}N_3O_5)_2Cl_4]$. — Aus der alkoh. Lsg. der überschüssigen Säure und $PtCl_4$. — Schleimige M. [Nähere Angaben fehlen.] Hardy u. Calmels (*a. a. O.*, 225).

d[7]) *Tetrachloroditrichlorpyridinplatin.* $[Pt(C_5H_2Cl_3N)_2Cl_4]$. — Das von Keiser (*Am. Chem. J.* 8, (1886) 310) aus der alkoh. Lsg. der Base auf Zusatz von $PtCl_4$ erhaltene schön gelbe kristallinische Prod., das er für das Chloroplatinat, $2C_5H_2Cl_3N.HCl,PtCl_4$, hielt, wurde als komplexe Verb. des Trichlorpyridins erkannt von W. J. Sell u. F. W. Dootson (*J. Chem. Soc.* **73**, (1898) 444). — Gef. 27.60% Pt, Keiser, 28.12 (ber. 27.66). Sell u. Dootson.

A[3]. *Verbindungen mit cyklischen Polyaminen.*

[Nach den Angaben der Autoren läßt sich nicht entscheiden, ob das Amin koordinativ als ein- oder zweiwertig zu betrachten ist. Die Verbb. stehen hier auf Grund der Annahme der koordinativen Einwertigkeit der Amine. Nimmt man dagegen Zweiwertigkeit an, so wären die Verbb. bei den Salzen des Typus $[PtA_4X_2]Y_2$ einzuordnen.]

Uebersicht: a) Verbb. mit Pyrazol und Derivaten, S. 712. — b) Tetrachlorodiglyoxalinplatin, $[Pt(C_3H_4N_2)_2Cl_4]$, S. 713. — c) Verbb. mit Pyrazin und Derivaten, S. 714. — d) Tetrachlorodicinnamenylpyridazinplatin, $[Pt(C_{12}H_{10}N_2)_2Cl_4]$, S. 714. — e) Verbb. mit Triazol und Derivaten, S. 714. — f) Verbb. mit Imidotriazolinderivaten, S. 716. — g) Verbb. mit Tetrazolin und Derivaten, S. 716.

a) Verbindungen mit Pyrazol und Derivaten. $[Pt(C_3H_4N_2)_2Cl_4]$ und ähnliche Verbindungen. α) *Tetrachlorodipyrazolplatin.* $[Pt(C_3H_4N_2)_2Cl_4]$. — 1. Man kocht die Lsg. von 0.407 g Pyrazol in 30 ccm W. mit einer Lsg. von 1.68 g krist. Na_2PtCl_6 in 20 ccm W. 15 Minuten und filtriert. Das Filtrat liefert beim Verdampfen auf dem Wasserbad noch eine kleine Menge der Verb., die man mit W. wäscht und mit dem zuerst erhaltenen Nd. vereinigt. Trocknen bei 140°. Ausbeute 1.2 statt 1.4 g. — 2. Man kocht die Lsg. von 0.25 g $2C_3H_3N_2H.HCl,PtCl_4$ in 8 bis 10 ccm W. 10 bis 15 Minuten am Rückflußkühler, läßt erkalten, filtriert und wäscht mit k. W. — Hellgelbes (wie $PbCrO_4$ gefärbtes) kristallinisches Pulver. Verliert bei 230° bis 240° unter Abscheidung von Pt an Gew. So gut wie unl. in selbst

w. W., abs. A. und Benzol. L. BALBIANO (*Atti dei Linc. Mem.* [4] 7, (1890) 518). Löst sich (1 g) beim Erwärmen mit 40 ccm Königswasser fast vollständig unter starker Gas-Entw. Es hinterbleibt ein kleiner Rückstand (0.01 g) eines gelbroten Pulvers. Aus der Lsg. erhält man krist. H_2PtCl_6. BALBIANO (*a. a. O.*, 523).

	Berechnet	BALBIANO. Gefunden nach (1)	(2)
Pt	41.13	41.23	41.13
Cl	30.07	29.96	

β) *Tetrachlorodi-*3(5)*-methylpyrazolplatin.* $[Pt(C_4H_6N_2)_2Cl_4]$. — Man kocht die Lsg. von 0.548 g 3(5)-Methylpyrazol in 20 ccm W. $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler mit einer Lsg. von 1.514 g getrocknetem Na_2PtCl_6 in 30 ccm W. Ausbeute 1.5 statt 1.67 g. — Hellgelbes mikrokristallinisches in W. und A. fast unl. Pulver. — Gef. 38.68 % Pt (ber. 38.83). BALBIANO (*a. a. O.*, 518).

γ) *Tetrachlorodi-3(5)-methylchloropyrazolplatin.* $[Pt(C_4H_5N_2Cl)_2Cl_4]$. — Man erwärmt 1.195 g Tetrachlorodi-3(5)-methylpyrazolplatin 7 bis 8 Stunden auf dem Wasserbad mit 40 ccm Königswasser, wäscht den Rückstand (0.375 g) mit W., saugt auf Papier ab und trocknet über H_2SO_4. — Hellgelbes mikrokristallinisches Pulver. BALBIANO (*a. a. O.*, 523).

δ) *Tetrachlorodi-3,5-dimethylpyrazolplatin.* $[Pt(C_5H_8N_2)_2Cl_4]$. — Aus 0.4102 g 3,5-Dimethylpyrazol und 1.328 g krist. Na_2PtCl_6 in 50 ccm W. beim Kochen. Ausbeute 0.9 statt 1.12 g. — Gelbes mikrokristallinisches Pulver. — Gef. 36.82 % Pt (ber. 36.77). BALBIANO (*a. a. O.*, 519).

ε) *Tetrachlorodi-3,5-dimethyltetrachloropyrazolplatin.* $[Pt(C_5H_4N_2Cl_4)_2Cl_4]$. — Man erwärmt 1.4 g Tetrachlorodi-3,5-dimethylpyrazolplatin 7 bis 8 Stunden auf dem Wasserbade mit 40 ccm Königswasser. Die Verb. (0.17 g) bleibt als Rückstand. — Gef. 24.82 % Pt (ber. 24.15). BALBIANO (*a. a. O.*, 523).

ζ) *Tetrachlorodi-p-tolylpyrazolplatin.* $[Pt(C_{10}H_{10}N_2)_2Cl_4]$. — Beim Erwärmen der beiden Hydrate des normalen Chloroplatinats, $2C_{10}H_{10}N_2.HCl$, $PtCl_4$, auf 100° bis 110°. — Hellgelbes kristallinisches, selbst in w. W. und w. HCl unl. Pulver. [Nähere Angaben fehlen.] L. BALBIANO (*Gazz. chim. ital.* 18, (1888) 363).

b) Tetrachlorodiglyoxalinplatin. **$[Pt(C_3H_4N_2)_2Cl_4]$**. — 1. Man gibt zur Lsg. von 0.2 g Glyoxalin in etwa 200 ccm W. eine Lsg. von 0.666 g trocknem Na_2PtCl_6 in etwa 10 ccm W., erhitzt das Gemisch am Rückflußkühler, filtriert von dem geringen Nd. der Verb. ab, kocht $^1/_2$ Stunde, sammelt den Nd. auf einem Filter, kocht nochmals $^1/_2$ Stunde, läßt abkühlen, verdunstet das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne und nimmt den Rückstand mit W. auf, wobei wieder etwas der Verb. zurückbleibt. Ausbeute im ganzen 0.506 g (ber. 0.694). — 2. Man erhitzt Glyoxalinchloroplatinat, $2C_3H_4N_2.HCl,PtCl_4$, allmählich, je 3 Stunden auf 180° bis 190° (Gew.-Verlust 8.06 %), auf 190° bis 200° (Gew.-Verlust 15.4 %), auf 200° bis 205° (Gew.-Verlust 16.4 %), bis das Prod. hellgelb geworden ist, behandelt mit W., das nicht löst und löst das reduzierte Pt durch mittelstarkes Königswasser heraus. Durch Kochen der Lsg. des Chloroplatinats nicht zu erhalten. — Hellgelbes kristallinisches Pulver. Fast unl. in sämtlichen Mitteln, selbst in Königswasser. L. BALBIANO (*Gazz. chim. ital.* 24, (1894) II, 102; *Atti dei Linc. Rend.* [5] 3, (1894) I, 433).

	Berechnet	Balbiano. Gefunden nach (1)	(2)
Pt	41.13	41.45	41.48
Cl	30.07	29.67	29.45

c) Verbindungen mit Pyrazin und Derivaten. **$[Pt(C_4H_4N_2)Cl_4]$** u. ähnliche Verbindungen. α) *Tetrachloropyrazinplatin.* $[Pt(C_4H_4N_2)Cl_4]$. — Aus dem normalen Chloroplatinat durch W. in der Kälte, weit schneller beim Erhitzen. — Hellgelber gelatinöser Nd. Verkohlt bei höherer Temp. ohne zu schm. Fast unl. in k. W., l. in h. W. C. Stoehr (*J. prakt. Chem.* [2] **48**, (1893) 22). [Analysen fehlen.]

β) *Tetrachlorodi-2,5-dimethylpyrazinplatin.* $[Pt(C_6H_8N_2)_2Cl_4]$. — Scheidet sich allmählich ab beim Kochen der wss. Lsgg. von $2C_6H_8N_2.HCl,PtCl_4,4H_2O$, von $C_6H_8N_2.2HCl,PtCl_4,3H_2O$ oder von $[Pt(C_6H_8N_2)Cl_5]H.C_6H_8N_2$. — Lichtgelbes etwas grünstichiges schweres, auch in sd. W. kaum l. Kristallpulver. — Gef. 35.01 u. 35.27 % Pt (ber. 35.20). C. Stoehr (*J. prakt. Chem.* [2] **47**, (1893) 458, 468).

γ) *Tetrachloro-2,5-dimethyl-3-aethylpyrazinplatin.* $[Pt(C_8H_{12}N_2)Cl_4]$. — Durch mehrtägiges Kochen der verd. wss. Lsg. von $C_8H_{12}N_2.2HCl,PtCl_4,2H_2O$. — Sehr hell schwefelgelbes Kristallpulver. Auch in sd. W. nur äußerst wl. — Gef. 41.36 % Pt (ber. 41.17). C. Stoehr mit M. Wagner (*J. prakt. Chem.* [2] **47**, (1893) 474).

d) Tetrachlorodicinnamenylpyridazinplatin. **$[Pt(C_{12}H_{10}N_2)_2Cl_4]$.** — Aus der Lsg. des Chlorhydrats und $PtCl_4$. — Schön kristallinischer wl. Nd. — Gef. 27.98 u. 27.83 % Pt (ber. 27.79). O. Poppenberg (*Ber.* **34**, (1901) 3267).

e) Verbindungen mit Triazol und Derivaten. **$[Pt(C_2H_3N_3)_2Cl_4]$** und ähnliche Verbindungen. α) *Tetrachlorodi-1,3,4-triazolplatin.* $[Pt(C_2H_3N_3)_2Cl_4]$. — 1. Man erwärmt das normale $2C_2H_3N_3.HCl,PtCl_4,6H_2O$ mehrere Stunden auf 170°. (Gef. 28.10 % 2HCl + $6H_2O$, ber. 27.59.) — 2. Man kocht die wss. verd. Lsg. des normalen Chloroplatinats einige Stunden. — Hellgelber, auch u. Mk. nicht kristallinischer Nd. Schm. bei 270° noch nicht. Swl. in sd. W.; unl. in k. — Gef. nach (2) 40.76 % Pt (ber. 41.05). G. Pellizzari (*Gazz. chim. ital.* **32**, (1902) I, 199; *Atti dei Linc. Rend.* [5] **11**, (1902) I, 22).

β) *Tetrachlorodi-1-phenyltriazolplatin.* $[Pt(C_8H_7N_3)_2Cl_4]$. β[1]) *Mit 1,3-Triazol.* — Aus dem normalen $2C_8H_7N_3.HCl,PtCl_4,2H_2O$ durch k., schneller durch h. W. — Gelbes unl. Pulver. A. Andreocci (*Atti dei Linc. Rend.* [4] **7**, (1891) II, 166; [5] **6**, (1897) I, 222); G. Pellizzari (*Gazz. chim. ital.* **24**, (1894) I, 228).

	Berechnet	Andreocci. Gefunden	Pellizzari.
Pt	31.01	30.94	31.00
Cl	22.67	22.42	

β[2]) *Mit 2,3-Triazol.* — Man läßt die verd. wss. Lsg. des normalen Chloroplatinats lange kochen. – Gelbes amorphes unl. Pulver. — Gef. 31.09 % Pt (ber. 31.10). G. Pellizzari u. C. Massa (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **10**, (1901) I, 367; *Gazz. chim. ital.* **31**, (1901) II, 110).

γ) *Tetrachlorodi-1-tolyltriazolplatin.* $[Pt(C_9H_9N_3)_2Cl_4]$. γ[1]) *Mit 1,3-Triazol.* γ[1, a]) *o-Tolylverbindung.* — Aus dem normalen $2C_9H_9N_3.HCl,PtCl_4$

durch sd. W. oder durch mehrstündiges Erhitzen auf 150° bis 180°. Beträgt der Gew.-Verlust an HCl 9.41% (statt 10.04), so unterbricht man das Erhitzen, da auf die Dauer tiefere Zers. erfolgt. — Hellgelber voluminöser Nd. Unl. in W. und HCl. — Gef. 29.79% Pt (ber. 29.69). G. PELLIZZARI u. C. MASSA (*Gazz. chim. ital.* **26**, (1896) II, 421).

γ[1,b]) *p-Tolylverbindung.* — Aus normalem $2C_9H_9N_3.HCl,PtCl_4$ durch Erwärmen auf 150° bis 175°, bis 2 Mol. HCl fortgegangen sind [vgl. a. weiter unten], oder durch sd. W. — Hellgelbes voluminöses Pulver. Gibt bei 175° bis 200° 2 Mol. HCl ab unter wahrscheinlicher B. von $(C_9H_7N_3)_2PtCl_2$, das wegen seiner Unlöslichkeit nicht gereinigt und analysiert werden konnte. Vom normalen Chloroplatinat werden die letzten beiden Mol. HCl bei nur wenig höherer Temp. als die ersten beiden abgegeben: Es verlor bei 150° bis 200° 10.34% HCl (ber. für 2 Mol. 10.04), beim nochmaligen Erhitzen auf 175° bis 200° weitere 12.24%, ebenso beim sofortigen Erhitzen auf 200° 22.58 u. 21.12% HCl (ber. für 4 Mol. 20.08). Unl. — Gef. 29.72% Pt (ber. 29.69). PELLIZZARI u. MASSA (*a. a. O.*, 417).

γ[2]) *Mit 2,3-Triazol.* γ[2,a]) *o-Tolylverbindung.* — Man gibt $PtCl_4$ zu einer wss. sd. Lsg. der Base. — Hellgelbes unl. Pulver. — Gef. 29.72% Pt (ber. 29.69). G. PELLIZZARI u. M. BRUZZO (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **10**, (1901) I, 418 [I]; *Gazz. chim. ital.* **31**, (1901) II, 117 [II]).

γ[2,b]) *p-Tolylverbindung.* — Durch Kochen des wss. normalen $2C_9H_9N_3.HCl,PtCl_4$. — Gelbes amorphes unl. Pulver. — Gef. 30.40% Pt (ber. 29.69). PELLIZZARI u. BRUZZO (I, 416; II, 115).

δ) *Tetrachlorodi-1-naphthyltriazolplatin.* $[Pt(C_{12}H_9N_3)_2Cl_4]$. δ[1]) *Mit 1,3-Triazol.* δ[1,a]) *α-Naphthylverbindung.* — Das normale $2C_{12}H_9N_3.HCl,PtCl_4$ wird — 1. 8 bis 10 Stunden auf 160° erhitzt, wobei der Verlust an HCl 9.12% beträgt (ber. für 2 Mol. 9.84), — 2. 5 bis 6 Stunden in wss. Aufschwemmung gekocht. — Hellgelbes voluminöses Pulver. Gibt bei 180° HCl ab, wohl unter B. von $(C_{12}H_7N_3)_2PtCl_2$, das jedoch rein nicht erhalten werden konnte. — Gef. nach (2) 26.85% Pt (ber. 26.82). PELLIZZARI u. MASSA (*a. a. O.*, 424).

δ[1,b]) *β-Naphthylverbindung.* — Das normale Chloroplatinat wird — 1. lange auf 160° bis 175° erhitzt (Gew.-Verlust in 25 Stunden 9.21% HCl (ber. für 2 Mol. 9.12)), — 2. mit W. gekocht. — Hellgelbes Pulver. Gibt bei 180° bis 200° 2 Mol. HCl ab unter gleichzeitig beginnender tieferer Zers. Unl. in W. und HCl. — Gef. nach (2) 26.67% Pt (ber. 26.82). PELLIZZARI u. MASSA (*a. a. O.*, 426).

δ[2]) *Mit 2,3-Triazol.* δ[2,a]) *α-Naphthylverbindung.* — Man kocht die salzsaure Lsg. der Base mit $PtCl_4$. — Hellgelbes unl. Pulver. — Gef. 26.51% Pt (ber. 26.82). PELLIZZARI u. BRUZZO (I, 419; II, 120).

δ[2,b]) *β-Naphthylverbindung.* — Das normale Chloroplatinat, das in reinem Zustand nicht erhalten werden konnte, wandelt sich in sd. W. schnell und vollständig in die Verb. um. — Gelbes amorphes Pulver. — Gef. 26.56% Pt (ber. 26.82). PELLIZZARI u. BRUZZO (I, 420; II, 120).

ε) *Tetrachlorodi-1-phenyl-3-methyl-1,3-triazolplatin.* $[Pt(C_9H_9N_3)_2Cl_4]$. — Warmes W. löst normales $2C_9H_9N_3.HCl,PtCl_4,2H_2O$ zum Teil und führt es zum Teil in die Verb. über. Die Umwandlung wird durch Zugabe von viel W. und mehrstündiges Kochen quantitativ. — Gelbes Pulver. A. ANDREOCCI (*Atti dei Linc. Rend.* [4] 7, (1891) II, 165).

	Berechnet	ANDREOCCI. Gefunden		
Pt	29.70	29.73		
Cl	21.70		22.41	21.60

ζ) *Tetrachlorodi-1-tolyl-2,5-dimethyl-2,3-triazolplatin.* $[Pt(C_{11}H_{13}N_3)_2Cl_4]$. ζ[1]) *o-Tolylverbindung.* — Aus normalem $2C_{11}H_{13}N_3.HCl,PtCl_4$ bei halbstündigem Kochen in verd. wss. Lsg. — Hellgelbes amorphes Pulver. Bei 255° zers. Unl. in W. — Gef. 27.25 % Pt (ber. 27.32). G. Pellizzari u. A. Alciatore (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **10**, (1901) I, 449 [I]; *Gazz. chim. ital.* **31**, (1901) II, 128 [II]).

ζ[2]) *p-Tolylverbindung.* — Man löst die Base in konz. HCl, gibt $PtCl_4$ hinzu, konz., versetzt mit W. und kocht. — Hellgelbes, unter Zers. bei 250° bis 254° schm. unl. Pulver. — Gef. 27.41 % Pt (ber. 27.32). Pellizzari u. Alciatore (I, 450; II, 130).

f) Verbindungen mit Imidotriazolinderivaten. α) *Tetrachlorodi-1-phenyl-3-imidotriazolinplatin.* $[Pt(C_8N_4H_8)_2Cl_4]$. — 1. Man erhitzt das normale $2C_8N_4H_8.HCl,PtCl_4,2H_2O$ auf 100°, wobei es die 2 Mol. H_2O abgibt (gef. 4.85 %, ber. 4.70), und dann kurze Zeit auf 200°, wobei es 2 Mol. HCl verliert (gef. 9.30 %, ber. 9.53). — 2. Man kocht dieselbe Verb. mit W. — Hellgelbe amorphe Flocken. Verliert über 220° unregelmäßig an Gew., ohne daß Konstanz eintritt. Unl. in Wasser. G. Cuneo (*Gazz. chim. ital.* **29**, (1894) I, 19).

	Berechnet	nach	Cuneo. Gefunden (2)	
Pt	29.67	29.50	30.00	
Cl	21.61			21.65

β) *Tetrachlorodi-1-p-tolyl-3-imidotriazolinplatin.* $[Pt(C_9N_4H_{10})_2Cl_4]$. (?) — Bildet sich bei kurzem Erhitzen des normalen $2C_9N_4H_{10}.HCl,PtCl_4$ auf 200° (gef. Gew.-Verlust an HCl 9.21 %, ber. für 2 Mol. 9.63), gibt aber bei derselben Temp. weitere Mengen HCl ab, sodaß es in analysenreinem Zustand nicht erhalten wurde. Cuneo (*a. a. O.*, 93).

g) Verbindungen mit Tetrazolin und Derivaten. α) *Tetrachloroditetrazolinplatin.* $[Pt(C_2H_4N_4)_2Cl_4]$. — 1. Aus Tetrazolin und $PtCl_4$. S. Ruhemann u. H. E. Stapleton (*J. Chem. Soc.* **75**, (1899) 1133); A. Hantzsch u. O. Silberrad (*Ber.* **33**, (1900) 83). — 2. Aus Tetrazolinchlorhydrat und $PtCl_4$. Hantzsch u. Silberrad. — 3. Aus der einen der beiden tautomeren Formen von Tetrazolinchlorhydrat und $PtCl_4$, während sich aus der andern das normale Chloroplatinat, $2C_2H_4N_4.HCl,PtCl_4$, bildet. S. Ruhemann u. R. W. Merriman (*Proc. Chem. Soc.* **21**, (1905) 259 [I]; *J. Chem. Soc.* **87**, (1905) 1772 [II]). — 4. Man löst das normale Chloroplatinat in W. und kocht, wobei es 2 Mol. HCl verliert und quantitativ in die Verb. übergeht. G. Pellizzari (*Gazz. chim. ital.* **39**, (1909) I, 532). — Nach (1) gelbes kristallinisches Prod., Ruhemann u. Stapleton; nach (2) kanariengelbes kristallinisches Pulver, Hantzsch u. Silberrad; nach (4) hellgelber amorpher Nd. Wird beim Erhitzen explosionsartig zers., in den gebräuchlichen Schmelzröhrchen bei etwa 260°. Pellizzari. Unl., Hantzsch u. Silberrad; unl. in W., l. in konz. w. HCl unter B. des normalen Chloroplatinats (gef. 33.31 % Pt, ber. 33.73). Pellizzari.

	Berechnet	Ruhemann u. Stapleton. Gefunden nach (1)			Hantzsch u. Silberrad. (2)		Ruhemann u. Merriman. (3)			Pellizzari. (4)
Pt	38.53	38.35			38.40	38.55	38.60	38.49	38.62	38.61
C	9.51		9.61							
H	1.58		1.84							
N	22.20			22.03	22.51	22.31				

β) *Tetrachlorodidimethyltriazolinplatin.* $[Pt(C_4H_8N_4)_2Cl_4]$. — Aus wss. normalem $2C_4H_8N_4.HCl,PtCl_4,2H_2O$ bei langem Stehen, Ruhemann u. Merriman (II, 1780); aus der verd. wss. Lsg. bei 8 bis 10 Stunden langem Kochen.

Die beste Ausbeute erhält man, wenn man nach der Abscheidung der ersten Mengen die Mutterlaugen zur Verjagung der frei gewordenen HCl zur Trockne verdampft und den Rückstand nochmals mit W. kocht. PELLIZZARI (*a. a. O.*, 538). — Gelbe Prismen, RUHEMANN u. MERRIMAN; gelbes, bisweilen kristallinisches, bisweilen amorphes Pulver ohne bestimmten Schmp. PELLIZZARI. Unl. in Wasser. RUHEMANN u. MERRIMAN. HCl bildet bei langem Kochen das normale Chloroplatinat (gef. 29.42% Pt, 5.32 H_2O; ber. 29.10, 5.37) zurück. PELLIZZARI. — Gef. 34.67% Pt (ber. 34.35), PELLIZZARI; 34.68 (ber. 34.73). RUHEMANN u. MERRIMAN.

A^4. *Verbindungen mit Aminothiolen.*

a) Imidazolylmercaptanverbindungen.

$[Pt(HS.C.NH.CH:CH.N:)_2Cl_4]$ und ähnliche Verbindungen. — Aus dem Mercaptan und $PtCl_4$. W. MARCKWALD (*Ber.* 25, (1892) 2359); A. WOHL u. W. MARCKWALD (*Ber.* 22, (1889) 1355).

a¹) *Tetrachlorodi-μ-imidazolylmercaptanplatin.* $[Pt(HS.C.NH.CH:CH.N:)_2Cl_4]$. — Stark ziegelrot. — Gef. 36.35% Pt (ber. 36.26). MARCKWALD.

a²) *Tetrachlorodi-v-methylimidazolyl-μ-mercaptanplatin.* $[Pt(HS.C.N(CH_3).CH:CH.N:)_2Cl_4]$. — Ziegelrot. — Gef. 34.27% Pt (ber. 35.46). WOHL u. MARCKWALD.

a³) *Tetrachlorodi-v-phenylimidazolyl-μ-mercaptanplatin.* $[Pt(HS.C.N(C_6H_5).CH:CH.N:)_2Cl_4]$. — Tiefrot, kristallinisch. — Gef. 28.29% Pt, 20.43 Cl (ber. 28.25, 20.57). WOHL u. MARCKWALD (*a. a. O.*, 569).

a⁴) *Tetrachlorodi-v-paratolylimidazolyl-μ-mercaptanplatin.* $[Pt(HS.C.N(C_6H_4.CH_3p).CH:CH.N:)_2Cl_4]$. — Orangefarbiger kristallinischer Nd. — Gef. 26.96% Pt (ber. 27.14). MARCKWALD (*a. a. O.*, 2363).

a⁵) *Tetrachlorodi-v-metaxylylimidazolyl-μ-mercaptanplatin.* $[Pt(HS.C.N(C_6H_3(CH_3)_2m).CH:CH.N:)_2Cl_4]$. — Alkoh. Lsg. des Mercaptans. — Scharlachrote Kriställchen. Schmp. oberhalb 250°. Fast unl. in W. und Ae.; leichter l. in A. — Gef. 26.41% Pt (ber. 26.37). MARCKWALD (*a. a. O.*, 2367).

a⁶) *Tetrachlorodi-v-α-naphthylimidazolyl-μ-mercaptanplatin.* $[Pt(HS.C.N(C_{10}H_7\alpha)CH:CH.N:)_2Cl_4]$. — Mercaptan in Eisessig. — Orangerot. — Gef. 24.61% Pt (ber. 24.49). MARCKWALD (*a. a. O.*, 2371).

b) Alkylenthioharnstoffverbindungen.

b¹) *Tetrachloroditrimethylenthioharnstoffplatin.* $[Pt(HS.C:N.(CH_2)_3.NH)_2Cl_4]$. — Aus der wss. Lsg. des Thioharnstoffs beim Versetzen mit $PtCl_4$, selbst bei großer Verd. — Dunkelgelb, amorph. Bei 100° nicht zers. — Gef. 34.11% Pt (ber. 34.21). W. SCHACHT (*Arch. Pharm.* 235, (1897) 465).

b[2]) *Tetrachlorodiaethylenthioharnstoffplatin.* **$[Pt(S:C.NH:CH_2.CH_2:NH)_2Cl_4]$.** — Aehnlich b[1]). — Hellgelb, amorph. Bei 100° nicht zers. A. W. HOFMANN (*Ber.* 5, (1872) 244); SCHACHT (*a. a. O.*, 444). — Gef. 36.08% Pt, HOFMANN, 36.10 (ber. 36.32). SCHACHT.

A[5]. *Alkoholverbindung.*

Tetrachlorodiaethylalkoholplatin. **$[Pt(C_2H_5OH)_2Cl_4]$.** — Kann als Aethylester der Tetrachlorplatinsäure aufgefaßt werden: $[PtCl_4(OH)_2](C_2H_5)_2$. A. MIOLATI (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 465). — Man läßt eine Lsg. von $PtCl_4$ in abs. A. bei gewöhnlicher Temp. in fast völlig trockner Leere über H_2SO_4 10 bis 15 Tage stehen. — Rötlichgelbe kristallinische M. Bei 50° beginnt Zers. Aeußerst zerfließlich. P. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **70**, (1870) 1134; *Bull. soc. chim.* [2] **14**, (1870) 17; *Ann. Chim. Phys.* [4] **21**, (1870) 350; *J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 170).

A[6]. *Schwefelverbindungen.*

a) Tetra-x-dialkylsulfinplatin. **$[Pt((C_nH_{2n+1})_2S)_2X_4]$.**
a[1]) *Tetra-x-dimethylsulfinplatin.* **$[Pt((CH_3)_2)S)_2X_4] = [MX_4]$.** 1. *Tetrachloro-Verbindung.* $[MCl_4]$. — Hat die Formel $Cl_2:Pt:((CH_3)_2S.Cl)_2$. C. ENEBUSKE (*Lunds Årsskr.* [II] 22, (1886/87) II, 37 [I]; *J. prakt. Chem.* [2] **38**, (1888) 365 [II]). Als Additions-Verb., $2(CH_3)_2S,PtCl_4$, aufgefaßt von A. LOIR (*Compt. rend.* **36**, (1853) 1095; *Ann. Chim. Phys.* [3] **39**, (1853) 441; *Ann.* **87**, (1853) 371; *J. prakt. Chem.* **59**, (1853) 497). — 1. Aus $(CH_3)_2S$ und $PtCl_4$. LOIR. — 2. Aus der Lsg. von $[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2]$ in Chloroform und Chlorwasser. ENEBUSKE. — 3. Man erhitzt $[Pt((CH_3)_2S)_4]PtCl_6$ auf 110° bis 115° und trennt von $[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2]$ durch Kristallisation aus Chloroform. L. TSCHUGAEFF u. J. BENEWOLENSKY (*Z. anorg. Chem.* **82**, (1913) 421). — Zeigt gleiche Eigenschaften und Rkk. wie die Aethyl-Verb. LOIR. Gelbes Kristallpulver. ENEBUSKE. Dunkelgelbe Kristalle von anscheinend hexagonalem Habitus. Hat keinen deutlichen Schmp.; fängt gegen 150° an dunkler zu werden und zers. sich vollständig über 200°. TSCHUGAEFF u. BENEWOLENSKY. Bei 218° ohne zu schm. zers. ENEBUSKE. — Gef. 42.74% Pt (ber. 42.64), LOIR, gef. 42.39 (ber. 42.30). ENEBUSKE. Die Best. des S [Zahlenangaben fehlen] bestätigt die Zus. der Verb. TSCHUGAEFF u. BENEWOLENSKY.

2. *Tetrabromo-Verbindung.* $[MBr_4]$. — Hat die Formel $Br_2:Pt:((CH_3)_2S.Br)_2$. — Aus der Chloroform-Lsg. von $[Pt((CH_3)_2S)_2Br_2]$ und Br. — Rotbraune monokline Kristalle. ENEBUSKE (I, 37; II, 365). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.7700 : 1 : 1.0112. β = 101°8'. Prismen parallel der c-Achse von p{110} mit schmalem a{100}, am Ende r{101} und ϱ{10$\bar{1}$}. Häufig Zwillinge nach a. (100) : (110) = *64°4'; (100) : (101) = 52°5'; ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01) = *68°55'; (101) : ($\bar{1}$10) = 72°8½'; ($\bar{1}$01) : (110) = 100°20½'. Ohne deutliche Spaltbarkeit. M. WEIBULL (*Z. Kryst.* **14**, (1888) 141). — Gef. 30.52% Pt, 9.72 S, 49.36 Br (ber. 30.52, 10.02, 50.08). ENEBUSKE.

3. *Dichlorodibromo-Verbindung.* $[MCl_2Br_2]$. — Hat die Formel $Br_2:Pt:((CH_3)_2S.Cl)_2$. — Aus der Chloroform-Lsg. von $[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2]$ und Br. — Orangegelb. — Gef. 34.75% Pt (ber. 35.45). ENEBUSKE (I, 37; II, 365).

4. *Tetrajodo-Verbindung.* $[MJ_4]$. — Hat die Formel $J_2:Pt:((CH_3)_2S.J)_2$. — Aus der Chloroform-Lsg. von $[Pt((CH_3)_2S)_2J_2]$ und J. — Fast schwarzes glänzendes Kristallpulver. — Gef. 23.58 % Pt, 7.58 S (ber. 23.58, 7.74). ENEBUSKE (I, 39; II, 365).

5. *Dichlorodijodo-Verbindung.* $[MCl_2J_2]$. — Hat die Formel $J_2:Pt:((CH_3)_2S.Cl)_2$. — Aus der Chloroform-Lsg. von $[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2]$ und J. — Grünlich-schwarzes glänzendes Kristallpulver. — Gef. 30.01 % Pt (ber. 30.27). ENEBUSKE (I, 38; II, 365).

6. *Dibromodijodo-Verbindung.* $[MBr_2J_2]$. — Hat die Formel $J_2:Pt:((CH_3)_2S.Br)_2$. — Aus der Chloroform-Lsg. von $[Pt((CH_3)_2S)_2Br_2]$ und J. — Grünlich-schwarzes glänzendes Kristallpulver. — Gef. 26.57 % Pt (ber. 26.60). ENEBUSKE (I, 38; II, 365).

a[2]) *Tetra-x-diaethylsulfinplatin.* **$[Pt((C_2H_5)_2S)_2X_4] = [MX_4]$.** 1. *Tetrachloro-Verbindung.* $[MCl_4]$. — Hat die Formel $Cl_2:Pt:((C_2H_5)_2S.Cl)_2$. — Aus $PtCl_4$-Lsg. und $(C_2H_5)_2S$, LOIR; letzteres in Chloroform-Lsg. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 357). — Orangegelbe Nadeln, LOIR; hochgelbe trikline kleine Tafeln und Prismen. BLOMSTRAND. Triklin pinakoidal. a : b : c = 1.9169 : 1 : 1.8564. $\alpha = 95^0 45'$; $\beta = 102^0 17'$; $\gamma = 80^0 49'$. Sechsseitige Tafeln nach c{001}, am Rande a{100}, p{110}, m{1$\bar{1}$0}, r{101}, o{11$\bar{2}$}. Häufig Zwillinge nach a. (100) : (1$\bar{1}$0) = *55° 46'; ($\bar{1}$10) : (110) = *55° 40'; (001) : (100) = *78° 27'; (001) : (1$\bar{1}$0) = 88° 11½'; (001) : (110) = 80° 32'; (001) : (101) = 38° 30'; (001) : ($\bar{1}\bar{1}$2) = 48° 43½'; (101) : (1$\bar{1}$0) = 67° 47½'; ($\bar{1}\bar{1}$2) : (1$\bar{1}$0) = 62° 58½'; (101) : (110) = 70° 7½'; (101) : ($\bar{1}\bar{1}$2) = 69° 11½'. Spaltbar nach m. WEIBULL (*a. a. O.*, 142). Schm. bei 108°, LOIR, bei 175° unter Zers. Weniger l. als die entsprechende Plato-Verb. BLOMSTRAND. Die alkoh. Lsg. fällt K-Salze. LOIR.

		LOIR.	BLOMSTRAND.
Pt	37.95	37.81	37.75
C	18.49	18.84	
H	3.85	4.58	
S	12.33	12.74	12.33
Cl	27.38	26.43	
$[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_4]$	100.00	100.40	

2. *Tetrabromo-Verbindung.* $[MBr_4]$. — Formel, Darst. und Löslichkeit wie bei der Cl-Verb. — Rote prismatische monokline Kristalle. BLOMSTRAND. Prismenwinkel 88° 30'. M. WEIBULL bei BLOMSTRAND.

3. *Dichlorodibromo-Verbindung.* $[MCl_2Br_2]$. — Hat die Formel $Br_2:Pt:((C_2H_5)_2S.Cl)_2$. — Aus $[MCl_4]$ und Br. — Gelbrote Kristalle. BLOMSTRAND (*a. a. O.*, 358). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.3941 : 1 : 1.3606. $\beta = 101^0 41'$. Nach der b-Achse verlängerte Prismen von r{101}, ϱ{$\bar{1}$01} und a{100}, am Ende p{110}. (100) : (110) = 53° 47'; (101) : ($\bar{1}$01) = *88° 30'; (100) : (101) = *39° 46'; (101) : (110) = 62° 59'; ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10) = *68° 32'. Spaltbar nach r und ϱ. Negative Doppelbrechung; optische Achsenebene {010}; Achsenwinkel in Glas 73° 36'. WEIBULL (*a. a. O.*, 143).

2.	Berechnet	BLOMSTRAND. Gefunden
Pt	28.06	27.45
S	9.21	9.15

3.	Berechnet	BLOMSTRAND. Gefunden
Pt	32.18	32.28
S	10.56	10.29

4. *Tetrajodo-Verbindung.* $[MJ_4]$. — Formel, Darst. und Löslichkeit wie bei der Cl-Verb. — Aus Chloroform dichroitische, im durchfallenden Licht dunkelrote, im reflektierten schwarzblaue Prismen. Nach RUDELIUS Prismenwinkel 90°. Schmp. 104°. — Gef. 22.38 % Pt (ber. 22.09). BLOMSTRAND.

a[3]) *Tetrachlorodimethylaethylsulfinplatin.* $[Pt((CH_3)(C_2H_5)S)_2Cl_4]$. — Aus $2(CH_3)(C_2H_5)(i.C_3H_7)SCl,PtCl_4$ beim langsamen Erhitzen auf 140°, entsprechend wie $[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$ aus $2C_5H_5N.HCl,PtCl_4$ nach der Anderson'schen Rk. entsteht. — Rein gelb. Schm. bei 163° zu einer gelbroten klaren Fl. Unl. in W.; ll. in Chloroform. D. STRÖMHOLM (*Om Sulfin- och Tetinföreningar*, *Dissert.*, *Upsala* 1899; *Ber.* **33**, (1900) 829).

	Berechnet	Strömholm. Gefunden		
Pt	39.88		39.90	39.90
Cl	29.04	28.76		

a[4]) *Tetra-x-dipropylsulfinplatin.* $[Pt((C_3H_7)_2S)_2X_4] = [MX_4]$. α) *Mit Normal-Propyl.* 1. *Dihydroxodinitrato-Verbindung.* $[M(OH)_2(NO_3)_2]$. — Hat die Formel $(OH)_2 : Pt : ((C_3H_7)_2S)_2.NO_3)_2$. — 1. Aus cis-$[Pt((C_3H_7)_2S)_2(NO_3)_2]$ durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbad neben $[Pt((C_3H_7)_2S)_2(OH)(NO_3)]$. — 2. Aus $[MCl_4]$ und 4 Mol. $AgNO_3$ in alkoh. Lsg. Waschen mit W. und Ae. — Zähflüssiges Oel. Unl. in W. und Ae.; ll. in A. und Chloroform. C. RUDELIUS (*Lunds Årsskr.* [II] **22**, (1886/87) IV, 13, 27 [I]; *J. prakt. Chem.* [2] **38**, (1888) 505, 509 [II]).

	Berechnet	Rudelius. Gefunden nach (1)		(2)	
Pt	33.11	33.98	33.95	33.94	
S	10.87	11.37	10.95	11.51	
N	4.75				4.89

2. *Tetrachloro-Verbindung.* $[MCl_4]$. — Hat die Formel $Cl_2 : Pt : ((C_3H_7)_2S.Cl)_2$. — Aus trans- oder cis-$[Pt((C_3H_7)_2S)_2Cl_2]$ und Chlorwasser. — Hochgelbe lange monokline Prismen. RUDELIUS (I, 23; II, 508). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.4672 : 1 : 1.4914. β = 103° 13′. Nach der b-Achse verlängerte Prismen von a{100}, c{001}, r{101}, ϱ{$\bar{1}$01}, am Ende p{110}, selten q{011}. (001) : (101) = 38° 46′; (001) : ($\bar{1}$01) = *52° 12′; ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$00) = 51° 1′; (100) : (110) = 55° 0′; (101) : (110) = 63° 8′; ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10) = *68° 51′. Sehr vollkommen spaltbar nach ϱ. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu {010}. Auf ϱ beide Achsenbilder zu sehen; Achsenwinkel in Glas 89° 18′ Violett, 95° 0′ Rot. WEIBULL (*a. a. O.*, 144). Schmp. 139°. L. in sd. A., leichter l. in Chloroform. RUDELIUS.

	Berechnet	Rudelius. Gefunden		
Pt	34.03	34.23	33.89	
S	11.17	11.17		11.19
Cl	24.78	24.43	24.42	

3. *Tetrabromo-Verbindung.* $[MBr_4]$. — Formel und Darst. entsprechen denjenigen der Cl-Verb. — Dunkelrote lange monokline Prismen. RUDELIUS (I, 24; II, 509). Monoklin prismatisch. a : b : c = 2.0462 : 1 : 2.2268. β = 107° 7′. In Habitus und Flächenausbildung der Cl-Verb. ähnlich. (100) : (110) = *62° 55′; (100) : (001) = 72° 53′; ($\bar{1}$01) : (001) = *56° 50′; (001) : (110) = *82° 18′; ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10) = 73° 5′. Sehr vollkommen spaltbar nach ϱ. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu {010}. WEIBULL (*a. a. O.*, 144). Schmp. 141°. RUDELIUS.

	Berechnet	Rudelius. Gefunden		
Pt	25.97	26.50	26.45	25.95
S	8.52	8.59		8.48
Br	42.61		41.67	49.48

4. *Dichlorodibromo-Verbindung.* $[MCl_2Br_2]$. — Hat die Formeln $Br_2 : Pt((C_3H_7)_2S.Cl)_2$ und $Cl_2 : Pt : ((C_3H_7)_2S.Br)_2$. Es ist fraglich, ob die nach beiden Darstt. erhaltenen Prodd. gleich sind. — 1. Aus trans-$[Pt((C_3H_7)_2S)_2Cl_2]$ und Bromwasser

— 2. Aus $[MCl_4]$ und 2 Mol. KBr. — Rotgelbe prismatische Kristalle. Schmp. 129°. RUDELIUS (I, 25; II, 509).

	Berechnet		RUDELIUS. Gefunden	
		nach	(1)	(2)
Pt	29.46		29.53	29.24
S	9.67		9.45	9.68

β) *Mit Iso-Propyl. Tetrajodo-Verbindung.* $[MJ_4]$. — Ist die einzige Verb., die mit i-$(C_3H_7)_2S$ erhalten werden konnte, während n-$(C_3H_7)_2S$ die obigen Verbb., aber nicht $[MJ_4]$ liefert. — Hat die Formel $J_2:Pt:((C_3H_7)_2SJ)_2$. — Aus K_2PtJ_6 und 2 Mol. des Sulfins. — Dichroitische, im durchfallenden Lichte rote, im reflektierten violette Kristalle. RUDELIUS (I, 45; II, 512). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.0357 : 1 : 0.7368. β = 103° 2'. Dicke, nach der a-Achse verlängerte Prismen von q{011} und b{010}, am Ende p{110}, klein r{101} und ϱ{$\bar{1}$01}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *90° 31'; (011) : (0$\bar{1}$1) = 71° 21'; (101) : ($\bar{1}$01) = 70° 33 ½'; (011) : (110) = *57° 6'; (011) : ($\bar{1}$10) = *73° 25'; ($\bar{1}$01) : (011) = 51° 12½'; (101) : (011) = 45° 47'. WEIBULL (*a. a. O.*, 145). Schmp. 139°. Wl. in A., ll. in Chloroform. RUDELIUS. — Gef. 20.81 % Pt, 54.42 J (ber. 20.77, 54.10). RUDELIUS.

a[5]) *Tetra-x-dibutylsulfinplatin.* **$[Pt((C_4H_9)_2S)_2X_4] = [MX_4]$.** α) *Mit Normal-Butyl. Tetrachloro-Verbindung.* $[MCl_4]$. — Hat die Formel $Cl_2:Pt:((C_4H_9)_2S.Cl)_2$. — Aus trans- oder cis-$[Pt((C_4H_9)_2S)_2Cl_2]$ und Chlorwasser. — Gelbe kleine kaum meßbare Kristalle. — Gef. 31.39 % Pt, 10.39 S, 22.22 Cl (ber. 31.00, 10.17, 22.57). H. LÖNDAHL (*J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 515 [I]).

β) *Mit Iso-Butyl.* 1. *Tetrachloro-Verbindung.* $[MCl_4]$. — Hat die Formel $Cl_2:Pt:((C_4H_9)_2S.Cl)_2$. — Aus der Chloroform-Lsg. von $[Pt((C_4H_9)_2S)_2Cl_2]$ und Cl. — Gelbe sechsseitige dicke monokline Tafeln. LÖNDAHL (I, 519). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.6406 : 1 : 1.0871. β = 104° 10½'. Dicke Tafeln nach ϱ{$\bar{1}$01}, begrenzt von p{110}, r{101}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *115° 8'; (101) : ($\bar{1}$01) = *66° 7'; (101) : (110) = 68° 48½'; ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10) = *77° 59'. Vollkommen spaltbar nach r. Ebene der optischen Achsen ist {010}; durch r ein Achsenbild sichtbar, das 10° mit der Normalen bildet. WEIBULL. Schmp. 162°. LÖNDAHL.

	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden	
Pt	31.00	30.62	30.30
S	10.17		10.04
Cl	22.57		23.25

2. *Tetrabromo-Verbindung.* $[MBr_4]$. — Formel und Darst. entsprechen denjenigen der Cl-Verb. — Rubinrote monokline Prismen oder Tafeln. LÖNDAHL. Isomorph mit $[MCl_4]$. a : b : c = 1.6660 : 1 : 1.0681. β = 103° 17'. Vollkommen spaltbar nach r. Ebene der optischen Achsen {010}; durch r und ϱ je ein Achsenbild zu sehen. WEIBULL (*a. a. O.*, 146). Schmp. 184°. — Gef. 23.93 % Pt (ber. 24.16). LÖNDAHL.

3. *Dichlorodibromo-Verbindung.* $[MCl_2Br_2]$. 3[a]. *Erstes Isomeres.* — Hat als *Chlorobromid* die Formel $Cl_2:Pt:((C_4H_9)_2S.Br)_2$. — Aus trocknem gepulverten trans-$[Pt((C_4H_9)_2S)_2Br_2]$ und trocknem Cl. — Monokline Prismen, heller als 3[b]. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 520). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.6546 : 1 : 1.0694. β = 103° 8½'. Isomorph und in Formen und Ausbildung entsprechend $[MCl_4]$ und $[MBr_4]$. WEIBULL. Schmp. 164°. — Gef. 27.00 % Pt, 10.16 Cl, 22.90 J (ber. 27.16, 9.89, 22.28). LÖNDAHL.

3[b]. *Zweites Isomeres.* — Hat als *Bromochlorid* die Formel $Br_2:Pt:((C_4H_9)_2S.Cl)_2$. — Aus der Chloroform-Lsg. von trans-$[Pt((C_4H_9)_2S)_2Cl_2]$ und Br. —

Rotgelbe monokline Prismen. LÖNDAHL. Monoklin prismatisch. a:b:c = 1.6304:1:1.0554. $\beta = 101°56'$. Nur durch das Auftreten von a{100} vom isomorphen 3°., $[MCl_4]$ und $[MBr_4]$ verschieden. WEIBULL (*a. a. O.*, 147). Schmp. 170°. — Gef. 8.53% S (ber. 8.91). LÖNDAHL.

4. *Tetrajodo-Verbindung-Dijod.* $[MJ_4],J_2$. — Hat die Formel $J_2:Pt:((C_4H_9)_2S.J)_2 + J_2$. — Aus der Chloroform-Lsg. von $[Pt((C_4H_9)_2S)_2J_2]$ und J. — Dunkelfarbige große Prismen. Gibt schon bei gewöhnlicher Temp. 4 Mol. J ab. Geht bei 110° quantitativ in trans-$[Pt((C_4H_9)_2S)_2J_2]$ über. — Gef. 15.60% Pt, 62.85 J (ber. 15.61, 61.01). LÖNDAHL.

5. *Dichlorodijodo-Verbindung-Dijod.* $[MCl_2J_2],J_2$. — Hat die Formel $J_2:Pt:((C_4H_9)_2S.Cl)_2 + J_2$. — Aus trans-$[Pt((C_4H_9)_2S)_2Cl_2]$ und J (auch nur bei 2 At.) in Chloroform-Lsg. — Dunkle schief abgestumpfte große Prismen. Gibt bei gewöhnlicher Temp. J ab. — Gef. 18.56% Pt, 5.67 S, 6.39 Cl, 46.43 J (ber. 18.29, 6.00, 6.66, 47.65). LÖNDAHL.

γ) *Mit Sekundär-Butylsulfid.* 1. *Dichlorodibromo-Verbindung.* $[MCl_2Br_2]$. — *Bzw.* $Br_2.Pt{<}^{((C_4H_9)_2S)_2.Cl}_{Cl}$. — Man gibt in Chloroform-Lsgg. zu cis-$[Pt((C_4H_9)_2S)_2Cl_2]$ die ber. Menge Br, reinigt mit Ae. und krist. aus einem Gemische von A. und Chloroform um. — Feinkristallinische M. aus zu federförmigen Gebilden vereinigten vierseitigen Tafeln oder kurzen Prismen. — Gef. 28.11% Pt, 9.44 S, 32.45 Cl + Br (ber. 27.16, 8.91, 32.17). H. LÖNDAHL (*Lunds Årsskr.* [II] 27, (1890/91) III, 28 [II]).

2. *Dichlorodijodo-Verbindung.* $[MCl_2J_2]$. — *Bzw.* $J_2.Pt{<}^{((C_4H_9)_2S)_2.Cl}_{Cl}$. — Darst. entsprechend wie bei 1. — Dunkle kristallinische M. Gibt leicht J ab. [Analysen fehlen.] LÖNDAHL (II, 29).

b) Andere Schwefelverbindungen. b[1]) *Tetrachlorodibenzylsulfinplatin.* $[Pt((C_6H_5CH_2)_2S)_2Cl_4]$. — Hat die Formel $Cl_2:Pt:((C_6H_5CH_2)_2S.Cl)_2$. — Hochgelbe Prismen. Schm. bei 172° unter Schwärzung. LÖNDAHL (I, 523).

	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden	
Pt	25.49	25.65	25.71
Cl	18.56	18.04	

b[2]) *Tetrachlorodiaethylensulfinplatin.* $[Pt(S(C_2H_4)_2S)Cl_4]$, — Hat die Formel

$$Cl_2Pt\begin{matrix} \overset{Cl}{\dot{S}}(C_2H_4)_2\overset{Cl}{\dot{S}} \\ \underset{Cl}{S}(C_2H_4)_2\underset{Cl}{S} \end{matrix}PtCl_2.$$

LÖNDAHL (II, 32). — 1. Man fällt in alkoh. Lsgg. $S(C_2H_4)_2S$ durch $PtCl_4$. A. HUSEMANN (*Ann.* 126, (1863) 286). — 2. Man leitet Cl wiederholt in die Chloroform-Aufschwemmung von $[Pt(S(C_2H_4)_2S)Cl_2]$. LÖNDAHL (II, 32). — Hell orangefarbiges amorphes, HUSEMANN, hoch gelbes unschmelzbares, LÖNDAHL, Pulver. Unl. in W.; l. in Alkohol. HUSEMANN. Unl. in sämtlichen untersuchten Mitteln. LÖNDAHL.

	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden	
Pt	42.67	43.09	43.09
S	14.00	14.90	
Cl	31.07		28.62

Bei HUSEMANN fehlen Analysen.

b[3]) *Tetrachloroditrithioformaldehydplatin.* **$[Pt(C_3H_6S_3)_2Cl_4]$.** — Hat die Formel $C_{18}H_{36}S_{18},Pt_3Cl_{10}$ [statt, wie die Bezeichnung angibt, $C_{18}H_{36}S_{18},Pt_3Cl_{12}$], oder in Lsg. $2C_3H_6S_3,PtCl_2,2[2C_3H_6S_3,PtCl_4]$. A. Girard (*Compt. rend.* 70, (1870) 628). — Man läßt alkoh. Trithioformaldehyd-Lsg. in der Kälte mit $PtCl_4$ 24 Stunden stehen. Beim Kochen wird der Nd. bald gebildet. A. W. Hofmann (*Ber.* 2, (1869) 158 [I]). Die Zus. des Prod. ist dieselbe, ob man in der Kälte oder bei mäßiger Wärme arbeitet. Girard. Je nach der Art der Darst. bilden sich verschiedene Prodd., unter denen die von Girard angenommene Verb. auch vorhanden sein mag. In Prodd. verschiedener Darstt. wurden gef. 33.20, 33.37, 34.75 und 35.00 % Pt. Der steigende Gehalt an Pt kann nur von einer Reduktion des $PtCl_4$ zu $PtCl_2$ herrühren. A. W. Hofmann (*Ber.* 3, (1870) 587 [II]). — Gelblicher Nd., u. Mk. Aggregat feiner Nadeln. — Die Best. von C und Pt [Zahlenangaben fehlen] rechtfertigt die obige Formel. Hofmann (I).

	Berechnet	Hofmann (II). Gefunden				Girard. Gefunden				
Pt	32.14		32.17	32.35	32.13	33.10	33.4			
C	11.69	12.02				11.93	12.0	12.1	11.4	11.8
H	1.95	2.10				2.12	2.2	2.5	2.0	2.1
S	32.5*)					33.70	33.0	32.7	32.6	33.3
Cl	20.0*)					20.00	20.0	20.5	19.3	20.5

*) Berechnet von Girard für die Formel $C_{18}H_{36}S_{18}Pt_3Cl_{10}$.

A[7]. *Selenverbindungen.*

a) Tetrahalogenodialkylseleninplatin. **$[Pt((C_nH_{2n+1})_2Se)_2X_4]$.**
a[1]) *Tetrachlorodimethylseleninplatin.* **$[Pt((CH_3)_2Se)_2Cl_4]$.** — Man gießt $(CH_3)_2Se$ in wss. $PtCl_4$, kocht mit W., wobei sich der blaßrote Nd. plötzlich in die gelbe Verb. umwandelt, krist. aus viel h. A. um, wäscht mit k. A. und trocknet in der Leere. — Gelbe Blättchen aus federförmig gruppierten Nadeln. Erhitzen zers. unter Schwärzung. Fast unl. in W.; wl. in h. A.; unl. in Aether. C. L. Jackson (*Ann.* **179**, (1875) 8).

	Berechnet	Jackson. Gefunden	
Pt	35.54		35.48
C	8.64	8.94	
H	2.16	2.42	

a[2]) *Tetra-x-diaethylseleninplatin.* **$[Pt((C_2H_5)_2Se)_2X_4] = [MX_4]$.** 1. *Allgemeines.* — Die Eigenschaften der Verbb. stehen in völliger Uebereinstimmung mit der Theorie von Werner. Die vier Halogenatome sind gleichartig gebunden; wenigstens setzen sie sich sämtlich mit Ag-Salz um, und zwar so langsam, daß keine Ionen-Rk. anzunehmen ist. Das „Bromojodid" ist ebenfalls in Uebereinstimmung zu den Ansichten Werner's identisch mit dem „Jodobromid". Ueberhaupt konnten keine Isomeren beobachtet werden: Die trans- und cis-Plato-Verbb. geben dieselben Prodd. — Zur Darst. gibt man zur Lsg. des entsprechenden Platosalzes die ber. Menge freies Halogen. — Die Verbb. zeigen untereinander große Aehnlichkeit in physikalischer und chemischer Beziehung. Sie scheinen beständiger zu sein als die entsprechenden Sulfin-Verbb. Die J-Verbb. sind unbeständiger als die Br- und Cl-Verbb., letztere etwa gleich beständig. — Fast unl. in A. und Ae.; in Chloroform umso schwerer l., je mehr J die Verb. enthält. J. Petrén (*Om Platinaethylseleninföreningar, Dissert., Lund* 1898, 49).

2. *Tetranitrato-Verbindung.* $[M(NO_3)_4]$. — *Bzw. Nitratoplatiniaethylselenidnitrat.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2(NO_3)_4$. — Man erwärmt $[MCl_4]$ mit der wss.-alkoh. Lsg. von 4 Mol. $AgNO_3$ auf 50° bis 60°, filtriert vom AgCl ab, läßt das stark sauer reagierende gelbe Filtrat verdunsten, bringt das gelbe Oel in den Exsik-

kator, behandelt die entstehende halb feste M. mit sd. A., wobei sie die Verb. abgibt, während ein Teil als weißgelbes Pulver, $[M(OH)_2(NO_3)_2]$, zurückbleibt, und läßt die alkoh. Lsg. verdunsten. — Gelbe halb feste M. Kochen mit W. führt in Verb. 3. über. — Gef. 7.26 u. 7.73% N (ber. 7.81). PETRÉN (*Dissert.*, 64).

3. *Dihydroxodinitrato-Verbindung.* $[M(OH)_2(NO_3)_2]$. — *Bzw. Dihydroxylplatiniaethylselenidnitrat.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2(OH)_2(NO_3)_2$. — Aus $[M(NO_3)_4]$ durch Kochen mit W. — Weißgelbes Pulver. Schmp. ungefähr 148°. Unl. in Chloroform und Ae.; wl. in sd. A. und Wasser. PETRÉN (*Dissert.*, 64).

	Berechnet	PETRÉN. Gefunden	
Pt	31.10	31.90	
N	4.46		4.99

4. *Tetrachloro-Verbindung.* $[MCl_4]$. — *Bzw. Chloroplatiniaethylselenidchlorid.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_4$. — 1. Man leitet Cl bis zur völligen Sättigung in Chloroform-Lsg. von trans- oder cis-$[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_2]$ und vertreibt den Ueberschuß des Cl durch gelindes Erhitzen. — 2. Besser schüttelt man $PtCl_4$ mit der ber. Menge $(C_2H_5)_2Se$ etwa 10 Minuten und entfernt in geringer Menge beigemengtes cis-$[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_2]$ durch Ae. — Nach (1) gelbe kleine dicke Tafeln, aus Chloroform lange Prismen oder kleine dicke Tafeln, die gleich nach dem Entfernen der Mutterlauge matt werden, sodaß zu den kristallographischen Bestt. aus der Lsg. in Bzl. erhaltene Kristalle verwendet werden mußten. Triklin. $\alpha = 80^\circ 53'$, $\beta = 89^\circ 54'$, $\gamma = 86^\circ 18'$; A = 80° 57½', B = 89° 19', C = 86° 20½'. a{100}, c{001}, p{1$\bar{1}$0}, m{$\bar{1}$10}. Sechsseitige Tafeln nach c{001} oder häufiger lange Prismen nach der b-Achse. (100):(1$\bar{1}$0) = *65° 29', (100):($\bar{1}$10) = 57° 58', (1$\bar{1}$0):($\bar{1}$10) = *56° 33', (100):(001) = *89° 19', (001):($\bar{1}$10) = *81° 55', (001):(1$\bar{1}$0) = 82° 1'. Schmp. 186°. PETRÉN (*Dissert.*, 52).

			PETRÉN.		
Pt	195	31.91	31.81	32.50	31.59
8C	96	15.71			
20H	20	3.28			
2Se	158	25.86			
4Cl	142	23 24			23.11
$[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_4]$	611	100.00			

5. *Dinitritodichloro-Verbindung.* $[M(NO_2)_2Cl_2]$. (?) — *Bzw. Chloroplatiniaethylselenidnitrit.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2(NO_2)_2Cl_2$. (?) — Konnte nicht erhalten werden. Bei Einw. von überschüssigem Cl auf $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2(NO_2)_2]$ wird NO_2 ausgetrieben und $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_4]$ gebildet. PETRÉN (*Dissert.*, 63).

6. *Tetrabromo-Verbindung.* $[MBr_4]$. — *Bzw. Bromoplatiniaethylselenidbromid.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2Br_4$. — Darst. entsprechend der von $[MCl_4]$. — Rote große Kristalle. Triklin. $\alpha = 81^\circ 27'$, $\beta = 89^\circ 22'$, $\gamma = 90^\circ 45'$; A = 81° 27½', B = 89° 26', C = 90° 39½'. a{100}, c{001}, ϱ{$\bar{1}$01} (nur ausnahmsweise), p{1$\bar{1}$0}, m{$\bar{1}$10} (stets schlecht ausgebildet). Gewöhnlich sechsseitige Tafeln nach c{001}. (100):(1$\bar{1}$0) = 60° 57', (100):(110) = *62° 20', (110):(1$\bar{1}$0) = *56° 43', (011):(100) = *89° 26', (001):($\bar{1}$01) = *47° 5', (001):($\bar{1}$10) = 82° 44', (001):(1$\bar{1}$0) = *82° 10', (100):(10$\bar{1}$) = 43° 29'. Schmp. 184°. — Gef. 24.31% Pt, 19.73 Se, 40.60 Br (ber. 24.71, 20.03, 40.56). PETRÉN (*Dissert.*, 57).

7. *Dinitritodibromo-Verbindung.* $[M(NO_2)_2Br_2]$. — *Bzw. Bromoplatiniaethylselenidnitrit.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2(NO_2)_2Br_2$. — Man gibt zur Chloroform-Lsg. von $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2(NO_2)_2]$ die ber. Menge Br. — Aus Chloroform hellrote sechsseitige Tafeln oder Prismen. Triklin. $\alpha = 89^\circ 48'$, $\beta = 82^\circ 2'$, $\gamma = 89^\circ 58'$; A = 89° 47½', B = 82° 2', C = 89° 56½'. a{100}, b{010}, p{110}, m{$\bar{1}$10}. Sechsseitige Tafeln nach c{001} oder kurze Prismen nach m:p. (100):($\bar{1}$10) = *58° 24', (100):(110) = *58° 30', (110):($\bar{1}$10) = *63° 6', (001):(100) = *82° 2', (001):($\bar{1}$10) = *85° 40', (001):(110) = 94° 4'.

Schm. unter Zers. bei 140°. Unl. in den gebräuchlichen Mitteln; zwl. in Chloroform. PETRÉN (*Dissert.*, 61).

	Berechnet	PETRÉN. Gefunden	
Pt	27.05	27.08	
Se	21.91	20.02	
N	3.88		3.49
Br	22.19	22.87	

8. *Dinitratodibromo-Verbindung.* $[M(NO_3)_2Br_2]$.(?) — *Bzw. Bromoplatiniaethylselenidnitrat.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2(NO_3)_2Br_2$.(?) — Konnte nicht erhalten werden. — Gibt man zur Lsg. von $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2(NO_3)_2]$ in Chloroform 2 Mol. Br und läßt das Chloroform abdunsten, so erhält man eine rote nicht einheitliche M., die 27.77 % Pt u. 27.84 Br (statt 25.90 u. 21 25) enthält und ein Gemenge von $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Br_2]$ und $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Br_4]$ darstellt. PETRÉN (*Dissert.*, 63).

9. *Chlorobromo-Verbindungen.* α) *Dichlorodibromo-Verbindung.* $[MCl_2Br_2]$. — *Bzw. Bromoplatiniaethylselenidchlorid.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_2Br_2$. — Man gibt die ber. Menge Br zur Chloroform-Lsg. von $[MCl_4]$. — Rote Prismen oder Tafeln. Monoklin. a : b : c = 1.3424 : 1 : 1.3159. β = 88° 43′. a{100}, r{101}, ϱ{$\bar{1}$01}, p{110}. Prismatisch nach der b-Achse oder tafelförmig nach r{101}. (101) : ($\bar{1}$01) = *88° 51′, (100) : (101) = 45° 1′, (101) : (110) = *64° 58′, ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10) = 65° 41′, (100) : (110) = 53° 19′, (110) : (1$\bar{1}$0) = *73° 22′. Schmp. 182°. — Gef. 28.05 % Pt, 22.32 Se, 10.04 Cl, 22.57 Br (ber. 27.86, 22.57, 10.14, 22.86). PETRÉN (*Dissert.*, 53).

β) *Monochlorotribromo-Verbindung.* $[MClBr_3]$. — *Bzw. Bromoplatiniaethylselenidchlorobromid.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2ClBr_3$. — Aus $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2ClBr]$ und Br in Chloroform-Lsgg. — Aus einem Gemisch von A. und Chloroform rote Prismen. Monoklin. a : b : c = 1.3441 : 1 : 1.3190. β = 88° 22′. a{100}, r{101}, ϱ{$\bar{1}$01}, p{110}. Prismatisch nach der b-Achse mit vorherrschendem r{101}. (101) : ($\bar{1}$01) = *88° 40′, (100) : (101) = 44° 52′, (101) : (110) = *64° 54′, ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10) = 65° 46′, (100) : (110) = *53° 21′, (110) : ($\bar{1}$10) = 73° 18′. Schmp. 179°. — Gef. 26.80 % Pt, 36.55 Cl + Br (ber. 26.20, 36.99). PETRÉN (*Dissert.*, 55).

10. *Tetrajodo-Verbindung.* $[MJ_4]$. — *Bzw. Jodoplatiniaethylselenidjodid.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2J_4$. — Aus Chloroform schwarze grün glänzende dicke Tafeln. Monoklin. a : b : c = 1.3299 : 1 : 1.3195. β = 79° 14′. r{101}, ϱ{$\bar{1}$01}, p{110}, q{011} (stets schlecht ausgebildet). Kurze dicke Tafeln nach ϱ{$\bar{1}$01}. (101) : ($\bar{1}$01) = *89° 33′, (101) : (110) = *62° 30′, ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10) = 67° 36′, (110) : ($\bar{1}$10) = *73° 53′, (011) : (01$\bar{1}$) = 74° 19′ (ber.), (101) : (011) = 62° 11′, ($\bar{1}$01) : (011) = 67° 8′. Schm. unter Zers. bei 155°. Swl. in Chloroform. — Gef. 20.00 % Pt, 51.31 J (ber. 19.96, 52.00). PETRÉN (*Dissert.*, 60).

11. *Dinitritodijodo-Verbindung.* $[M(NO_2)_2J_2]$. — *Bzw. Jodoplatiniaethylselenidnitrit.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2(NO_2)_2J_2$. — Darst. entsprechend derjenigen der Br-Verb. — Aus Chloroform schwarzgrüne schlecht ausgebildete Kristalle. Viel unbeständiger als die Br-Verb. Verwittert schnell unter Abgabe von J. Schm. bei 110° unter Zers. Wl. in Chloroform. PETRÉN (*Dissert.*, 63).

	Berechnet	PETRÉN. Gefunden	
Pt	23.92	24.18	
N	3.44		3.12
J	31.17	30.34	

12. *Chlorojodo-Verbindungen.* α) *Dichlorodijodo-Verbindung.* $[MCl_2J_2]$. — *Bzw. Jodoplatiniaethylselenidchlorid.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2Cl_2J_2$. — Aus aeq. Mengen J und $[MCl_4]$ in Chloroform-Lsg. — Schwarze nicht meßbare Nadeln. Riecht nach J. Gibt aber selbst bei längerem Aufbewahren kein J ab. Schmp. 120°. PETRÉN (*Dissert.*, 54). [Analyse auf S. 726.]

β) *Monochlorotrijodo-Verbindung.* $[MClJ_3]$. — *Bzw. Jodoplatiniaethylselenidchlorojodid.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2ClJ_3$. — Aus Chloroform-A.-Gemisch schwarze stabförmige kleine Kristalle. Monoklin. a : b : c = 1.3127 : 1 : 1.3001. β = 80° 19'. r{101}, ϱ{$\bar{1}$01}, p{110}. Prismatisch nach der b-Achse. (101) : ($\bar{1}$01) = *89° 27', (101) : (110) = *62° 31', ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10) = *67° 9', (110) : ($\bar{1}$10) = 74° 26'. Schm. unter Zers. bei 148°. PETRÉN (*Dissert.*, 56).

12, α)	Berechnet	PETRÉN. Gefunden
Pt	24.56	24.09
Se	19.90	19.24
Cl + J	40.93	40.38

12, β)	Berechnet	PETRÉN. Gefunden
Pt	22.02	21.51
Cl + J	47.04	45.81

13. *Bromojodo-Verbindungen.* α) *Tribromomonojodo-Verbindung.* $[MBr_3J]$. — *Bzw. Bromoplatiniaethylselenidbromojodid.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2Br_3J$. — Schwarze Prismen. Monoklin. a : b : c = 1.3597 : 1 : 1.3319. β = 87° 40'. c{001} (nur ausnahmsweise und schlecht ausgebildet), r{101}, ϱ{$\bar{1}$01}, p{110}, q{001} (nur ausnahmsweise und schlecht ausgebildet). Prismatisch nach der b-Achse. (001) : (101) = 43° 6', (101) : $\bar{1}$01) = *88° 50', (101) : (110) = *64° 57', ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10) = *66° 4', (001) : (011) = 53° 6' (ber.), (110) : ($\bar{1}$10) = 72° 32', (011) : (01$\bar{1}$) = 73° 48' (ber.), (001) : (011) = 64° 3', (101) : (011) = 65° 24'. Schmp. 165°. PETRÉN (*Dissert.*, 58).

β) *Dibromodijodo-Verbindung.* $[MBr_2J_2]$. — *Bzw. Jodoplatiniaethylselenidbromid.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2Br_2J_2$. — Aus $[MBr_4]$ und J oder aus $[MJ_4]$ und Br. — Schwarze Prismen. Monoklin. a : b : c = 1.3375 : 1 : 1.3190. β = 79° 25'. r{101}, ϱ{$\bar{1}$01}, p{110}. Prismatisch ausgebildet nach der b-Achse mit vorherrschendem ϱ{$\bar{1}$01}. ($\bar{1}$01) : (101) = *89° 11', (101) : (110) = *62° 43', ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10) = 67° 47', (110) : ($\bar{1}$10) = *73° 34'. Schmp. 145°. PETRÉN (*Dissert.*, 58).

γ) *Monobromotrijodo-Verbindung.* $[MBrJ_3]$. — *Bzw. Jodoplatiniaethylselenidbromojodid.* $Pt((C_2H_5)_2Se)_2BrJ_3$. — Schwarzgrüne kleine dicke Tafeln. Monoklin. a : b : c = 1.3359 : 1 : 1.3175. β = 79° 17'. r{101}, ϱ{$\bar{1}$01}, p{110}, q{011} (nur ausnahmsweise und stets schlecht ausgebildet). Kurze dicke Tafeln nach r{101}. (101) : ($\bar{1}$01) = *89° 15', (101) : (110) = *62° 38', ($\bar{1}$01) : (110) = *67° 39', (110) : ($\bar{1}$10) = *73° 38', (011) : (01$\bar{1}$) = 74° 12' (ber.), (101) : (011) = 62° 12', ($\bar{1}$01) : (011) = 67° 8'. Schmp. 146°. PETRÉN (*Dissert.*, 59).

13, α)	Berechnet	PETRÉN. Gefunden
Pt	23.33	23.09
Se	18.90	18.62
Br+J	43.90	45.02

13, β)	Berechnet	PETRÉN. Gefunden
Pt	22.08	22.21
Se	17.89	17.43
Br+J	46.89	46.02

13, γ)	Berechnet	PETRÉN. Gefunden
Pt	20.97	20.98
Br+J	49.57	49.37

b) Tetrachlorodibenzylseleninplatin. $\mathbf{[Pt((C_6H_5CH_2)_2Se)_2Cl_4]}$. — Man gießt die alkoh. Lsg. des Dibenzylselenins in wss. $PtCl_4$, wäscht mit A. und trocknet in der Leere. — Gelbes nicht kristallinisches Pulver. Unl. in W.; swl. in A. Die alkoh. Lsg. wird beim Erhitzen zers. — Gef. 22.32 % Pt (ber. 22.97). C. L. JACKSON (*Ann.* **179**, (1875) 11).

A[8]. *Phosphorverbindungen.*

a) Tetrachlorodiphosphorpentachloridplatin. $\mathbf{[Pt(PCl_5)_2Cl_4]}$. — Nach BAUDRIMONT *Platinichlorophosphat.* — Man löst Platinschwamm in w. PCl_5. Dabei dest. PCl_3. [Vgl. $[Pt(PCl_3)Cl_2]_2$.] Bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt sich sowohl das überschüssige PCl_5 als auch unter teilweiser Zers. die Verb. Letztere verdichtet sich in der Retorte und in deren Halse in okergelben Krusten, die man 24 Stunden in einer trocknen Retorte auf 200° bis 220° so erwärmt, daß keine Tropfen des verflüchtigten Teils zurückfallen, und dann sogleich in verschließbare Gefäße bringt. In der sehr schwierig rein zu erhaltenden Verb. deuten weiße Punkte auf beigemengtes

PCl_5, schwarze auf reduziertes Pt. — Okergelb. Amorph. Raucht stark an der Luft. Zers. sich über 300° teilweise in PCl_5, Pt und Cl; jedoch verflüchtigt sich der größere Teil unzers. W. zers. heftig unter B. von H_3PO_4, HCl und H_2PtCl_6. NH_3 erzeugt in der Lsg. kein $(NH_4)_2PtCl_6$ [daher die Zers. durch W. anders verlaufen dürfte, S. M. Jörgensen (*ds. Handb.*, *6. Aufl.*, III, 1087)], sondern einen weißen flockigen Nd., der Pt, P_2O_5 und NH_3 enthält — Gef. 27.43% Pt (ber. 26.16). E. Baudrimont (*Compt. rend.* 55, (1862) 363; *Ann. Chim. Phys.* [4] 2, (1864) 47).

b) Tetra-x-diaethylphosphinplatin. $[Pt(P(C_2H_5)_3)_2X_4]$.
1. *Dichlorodibromo-Verbindung.* $[Pt(P(C_2H_5)_3)_2Cl_2Br_2]$. α) *Erstes Isomeres.* — Aus cis-$[Pt(P(C_2H_5)_3)_2Cl_2]$ und Br. — Orangerote kleine in A. selbst beim Kochen kaum l. Kristalle. A. Cahours u. H. Gal (*Compt. rend.* 70, (1870) 902; *Z. Chem.* [2] 6, (1870) 350).

β) *Zweites Isomeres.* — Aus trans-$[Pt(P(C_2H_5)_3)_2Cl_2]$ und Brom. Cahours u. Gal.

2. *Dichlorodijodo-Verbindung.* $[Pt(P(C_2H_5)_3)_2Cl_2J_2]$. α) *Erstes Isomeres.* — Wie 1, α) durch J. — Gelbe lange seidenartige Nadeln. Cahours u. Gal.

β) *Zweites Isomeres.* — Wie 1, β) durch Jod. Cahours u. Gal.

c) Tetra-x-ditriaethylphosphitplatin. $[Pt(P(OC_2H_5)_3)_2X_4]$.[?] — Wahrscheinlich als Triaethylphosphat-Verbb. [vgl. d)], mit $OP(OC_2H_5)_3$ statt $P(OC_2H_5)_3$, aufzufassen. A. Rosenheim u. W. Loewenstamm (*Z. anorg. Chem.* 37, (1903) 400).

1. *Tetrachloro-Verbindung.* $[Pt(P(OC_2H_5)_3)_2Cl_4]$. — Bildet sich wahrscheinlich bei der Absorption von Cl durch $[Pt(P(OC_2H_5)_3)_2Cl_2]$. — [Nicht analysiert.] E. Pomey (*Compt. rend.* 92, (1881) 794; *Bull. soc. chim.* [2] 35, (1881) 421).

2. *Dichlorodibromo-Verbindung.* $[Pt(P(OC_2H_5)_3)_2Cl_2Br_2]$. — Man behandelt $[Pt(P(OC_2H_5)_3)_2Cl_2]$ mit überschüssigem Brom-W. — Dunkelgelb. Unl. in W.; l. in Alkohol. Pomey. [Analysen fehlen.]

d) Tetrabromoditrimethylphosphatplatin. $[Pt(OP(OCH_3)_3)_2Br_4]$. — S. a. unter c). — Man gibt zur Aufschwemmung von $[Pt(P(OCH_3)_3)_2Br_2]$ in völlig trocknem Bzl. eine Lsg. von Br in Bzl., filtriert und wäscht mit Bzl. — Orangerot. Luftbeständig. Schm. bei 155° unter Abscheidung von Pt und Entw. von Br. — Gef. 24.23% Pt, 8.16 P, 9.45 C, 2.45 H, 39.94 Br (ber. 24.53, 7.97, 9.06, 2.26, 40.25). A. Rosenheim u. W. Levy (*Z. anorg. Chem.* 43, (1905) 45).

e) Tetrachlorodi-p-dimethylphosphinoxydbenzoesäureplatin. $[Pt((CH_3)_2POC_6H_4COOH)_2Cl_4]$. — Aus Benzoesäure und $PtCl_4$ in konz. Lsgg. bei längerem Stehen. — Farblose harte Tafeln. Schmp. 234°. — Gef. 26.27% Pt (ber. 26.50). A. Michaelis (*Ann.* 293, (1896) 286).

A[9]. *Innere Komplexverbindungen.*

[Die Konstitution der Verbb. ist noch nicht genügend geklärt. Doch sind sie höchstwahrscheinlich als innere Komplexverbindungen aufzufassen. Betreffs der koordinativen Wertigkeit gilt außer für die Verbb. a) u. b) das zu Beginn des Abschnitts A[8]. auf S. 712 Gesagte. L.]

a) Di-x-diglycinoplatin. $\mathbf{[Pt(NH_2CH_2COO)_2X_2] = [MX_2]}$. — [Bei Auffassung als innere Komplexsalze haben die Verbb. die Formel

$$\begin{matrix} NH_2CH_2 & COO \\ & \searrow Pt \swarrow = X_2. \\ NH_2CH_2 & COO \end{matrix}$$

Nach G. Wallin (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **49**, (1892) 33) ist die Formel der Verbb. $(HOCOCH_2NH)_2PtX_2$.]

1. *Dichloro-Verbindung.* $[MCl_2]$. — 1. Chlorieren von $[Pt(NH_2CH_2COO)_2]$. — 2. Langes Kochen von $[Pt(NH_2CH_2COOH)_2Cl_4]$. — Schwefelgelbes Pulver. Schm. bei 215° unter Zers. Unl. Konz. HNO_3, verd. H_2SO_4 und HCl greifen nicht an. Konz. HBr bildet $[Pt(NH_2CH_2COOH)_2Br_4]$. Wallin. [Analysen fehlen.]

2. *Dibromo-Verbindung.* $[MBr_2]$. — Darst. entsprechend derjenigen der Dichloro-Verb. — Orangegelbes Pulver. Schm. unter Zers. bei 207°. Unl. — Gef. 38.54% Pt, 31.16 Br (ber. 38.76, 31.80). Wallin (*a. a. O.*, 34).

3. *Dijodo-Verbindung.* $[MJ_2]$. — 1. Man kocht $[Pt(NH_2CH_2COO)_2]$ mit alkoh. J. — 2. Aus KJ und dem Dichlorosalz. — Schwarzrot. Unl. HJ gibt jodfarbige Prismen von $[Pt(NH_2CH_2COOH)_2J_4]$ [s. dieses]. Wallin (*a. a. O.*, 35). [Analysen fehlen.]

b) Dibromodimethylaethylglyoximinoplatin. $\mathbf{[Pt(NO.C.C_2H_5CH_3.C.NOH)_2Br_2]}$. — Man versetzt die Lsg. von 3 g $[Pt(NO.C.C_2H_5CH_3.C.NOH)_2]$ [s. bei den inneren Komplexsalzen des Typus $[PtA_2X_2]$, S. 604] in 50 ccm Chloroform mit 1 g Br in 10%ig. Chloroform-Lsg., läßt etwa 3/4 des Lösungsmittels verdunsten, saugt ab und krist. aus sd. Chloroform um. — Hellbraunes kleinkristallinisches Pulver, u. Mk. stern- oder warzenförmige Kristallaggregate. Gegenüber Säuren, Basen usw. sehr beständig. SO_2 reduziert zu der bromfreien Ausgangs-Verb. Mäßig l. in den meisten organischen Mitteln; spurenweise l. in W. Die Lsgg. weisen keine typischen Ionen-Rkk. auf. — Gef. 9.12% N (ber. 9.16). L. Tschugaeff (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 154).

c) Verbindungen mit Pyrazol und Derivaten $\mathbf{[Pt(C_3H_3N_2)_2Cl_2]}$ und verwandte Verbb. α) *Dichlorodipyrazoloplatin.* $[Pt(C_3H_3N_2)_2Cl_2]$. — Man erhitzt normales wasserfreies $2C_3H_4N_2.HCl,PtCl_4$ auf 205°. Es verliert 4 Mol. HCl (gef. 26.91, 26.63 u. 27.08%; ber. 26.77). — Hellgelbes Pulver. Ueber 250° zers. ohne zu schm. Unl. in W.; so gut wie unl. in sd. Alkohol. L. Balbiano (*Atti dei Linc. Mem.* [4] **7**, (1890) 504 [I]; s. a. *Ber.* **23**, (1890) 1105). Königswasser zers. beim Erwärmen auf dem Wasserbad vollständig unter Ueberführung des gesamten Pt in $PtCl_4$. Balbiano (I, 522). — Gef. 17.75% Cl (ber. 17.78) Balbiano (I, 504).

β) *Dichlorodi-3(5)-methylpyrazoloplatin.* $[Pt(C_4H_5N_2)_2Cl_2]$. — Das normale wasserfreie $2C_4H_6N_2.HCl,PtCl_4$ verliert bei langem Erhitzen bis auf schließlich 235° [Zahlen für die tieferen Tempp. im Original] 4 Mol. HCl (gef. 25.57%, ber. 25.48). Man zieht das rotbraune Prod. mit sd. abs. A. aus. — Schwach rötliches Pulver. — Gef. 46.00% Pt (ber. 45.47). BALBIANO (I, 504).

γ) *Dichlorodi-3,5-dimethylpyrazoloplatin.* $[Pt(C_5H_7N_2)_2Cl_2]$. — Man erwärmt das normale $2C_5H_8N_2.HCl,PtCl_4$ einige Stunden bis zur Gew.-Konstanz auf 180° bis 200°. Es verliert dabei 4 Mol. HCl (gef. 23.85 u. 24.43%, ber. 24.28). — Ziegelrotes Pulver. Unl. in W. — Gef. 43.02 u. 42.20% Pt (ber. 42.67). BALBIANO (I, 505).

δ) *Dichlorodi-1-aethyl-3,5-dimethylpyrazoloplatin.* $[Pt(C_7H_{11}N_2)_2Cl_2]$. — 1. Man erwärmt das normale $2C_7H_{12}N_2.HCl,PtCl_4$ auf 170°, wobei es 4 Mol. HCl (gef. 21.87 u. 21.75%, ber. 22.21) verliert, [α], behandelt mit 50 bis 60 ccm sd. abs. A., filtriert, verdampft, wäscht mit etwas Ae. und trocknet über H_2SO_4. [β] — 2. Man kocht die Lsg. von 0.3746 g 1-Aethyl-3,5-dimethylpyrazol in etwa 200 ccm W. mit einer Lsg. von 0.685 g Na_2PtCl_6 in etwa 50 ccm W. 4 Stunden und filtriert. Aus dem Filtrat erhält man bei weiterem dreistündigen Kochen eine weitere kleine Menge der Verb. Aus der Mutterlauge davon bleibt nach dem Behandeln ihres Verdampfungsrückstandes auf dem Wasserbade mit W. wieder ein Teil der Verb. ungel. zurück. Ausbeute 0.28 g (ber. 0.77). — Hellgelbes etwas rotstichiges Pulver. Unl. in W.; swl. in sd. abs. Alkohol. BALBIANO (I, 506, 517; *Atti dei Linc. Rend.* [5] **1**, (1892) II, 366 [III]; **2**, (1893) I, 198 [IV]; *Gazz. chim. ital.* **23**, (1893) I, 525 [V]).

	Berechnet		BALBIANO. Gefunden	
		nach (1, α)	(1, β)	(2)
Pt	38.00	37.98	37.81	38.27
Cl	13.88			14.07

ε) *Dichlorodi-1-phenylpyrazoloplatin.* $[Pt(C_9H_7N_2)_2Cl_2]$. — 1. Man erhitzt wasserfreies normales $2C_9H_8N_2.HCl,PtCl_4$ auf 150° bis 160°, wobei es 4 Mol. HCl (gef. 17.41%, ber. 17.85) verliert. BALBIANO (I, 507; *Atti dei Linc. Rend.* [4] **7**, (1891) 27, 31 [II]). — 2. Man kocht die Lsg. von 6.461 g trocknem Na_2PtCl_6 in 500 ccm W. 8 Stunden am Rückflußkühler mit 4.104 g 1-Phenylpyrazol, wobei sich eine geringe Menge einer harzigen M. abscheidet, filtriert noch w., läßt erkalten, bringt aufs Filter, wäscht mit etwas k. A. und k. W. und trocknet bei 100°. — 3. Man kocht Mutterlauge und Wasch-Fl. von (2) 25 bis 30 Stunden und läßt erkalten. — 4. Man pulvert die bei (2) erhaltene harzige M., die beim Erkalten fest wird, zieht mit A. aus und fällt die Lsg. mit W. So setzt sich die Verb. erst nach sehr langer Zeit ab und wird bei dem Verweilen in der wss. Emulsion leicht unter Abscheidung von etwas freiem Pt zers. BALBIANO (I, 515). — Hellgelbes Pulver. Unl. in k. W.; swl. in w. W. und sd. konz. A. Fällt aus letzterer Lsg. bei Verd. mit W. als äußerst feines Pulver aus. Rauchende HCl verändert bei vierstündigem Erwärmen im verschlossenen Rohr auf 100° nicht. BALBIANO (I, 507). H_2S-Lsg. zers. bei 100° in PtS_2 und Pyrazol. Königswasser führt bei lange wiederholter Einw. in ζ) [s. dieses] über. BALBIANO (I, 521, 522).

	Berechnet	Balbiano. Gefunden nach (1)	(2)	(3)
Pt	35.24	35.37	35.37	35.60
C	39.17		38.70	
H	2.53		2.63	
Cl	12.87	12.92	12.66	

ζ) *Dichlorodi-1-phenyltetrachloropyrazoloplatin.* $[Pt(C_9H_3N_2Cl_4)_2Cl_2]$. — Man erhitzt 1 g von ε) 7 bis 8 Stunden auf dem Wasserbade mit 40 ccm Königswasser, wäscht wiederholt mit W. (dieses Prod. enthält 26.11 % Pt und 33.8 Cl und hat demzufolge eine Zus., die zwischen $[Pt(C_9H_5N_2Cl_2)_2Cl_2]$ (mit 28.18 Pt und 30.90 Cl) und $[Pt(C_9H_4N_2Cl_3)_2Cl_2]$ (mit 25.62 Pt und 37.45 Cl) liegt) und läßt dann nochmals 30 ccm Königswasser einwirken. — Gelbrot. — Gef. 24.27 % Pt, 40.42 Cl (ber. 23.48, 42.01). Balbiano (I, 522).

η) *Dichloroditolylpyrazoloplatin.* $[Pt(C_{10}H_9N_2)_2Cl_2]$. η¹) *o-Tolylverbindung.* — Aus dem normalen $2C_{10}H_{10}N_2.HCl,PtCl_4$ bei 160° bis 170° unter Verlust von 4 Mol. HCl (gef. 21.00 %, ber. 20.12). — Hellgelbes Pulver. Unl. in W.; swl. in sd. A. Aus letzterer Lsg. durch Verd. mit W. wieder fällbar. Balbiano (I, 508; II, 27).

η²) *p-Tolylverbindung.* — Wie η¹). Gef. Gew.-Verlust 19.20 % HCl. Balbiano (I, 508; II, 28).

η¹)	Berechnet	Balbiano. Gefunden	η²)	Berechnet	Balbiano. Gefunden
Pt	33.54	33.37	Pt	33.54	33.52
Cl	12.25	11.98	Cl	12.25	12.21

ϑ) *Dichlorodi-1-phenylmethylpyrazoloplatin.* $[Pt(C_{10}H_9N_2)_2Cl_2]$. ϑ¹) *Mit der 3-Methyl-Verbindung.* — 1. Man kocht 0.74 g 1-Phenyl-3-methylpyrazol 15 bis 16 Stunden mit einer Lsg. von 1.061 g trocknem Na_2PtCl_6 in 500 ccm W., wobei sich ein Teil der Verb. abscheidet, filtriert, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, zieht NaCl durch W. aus, behandelt das Ungel. mit 300 ccm sd. abs. A., filtriert, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, wäscht mit Ae. und trocknet in der Leere über H_2SO_4. Balbiano (I, 516; III, 366; IV, 201; V, 528). — 2. Beim Erhitzen von normalem $2C_{10}H_{10}N_2.HCl,PtCl_4,3H_2O$. Verlust an $2H_2O$ 4.92 %, an $2H_2O + 4HCl$ 23.93 (ber. 4.73, 23.91). A. Andreocci (*Atti dei Linc. Rend.* [4] **7**, (1891) II, 158; s. a. **7**, (1891) I, 271). — Hellgelbes mikrokristallinisches Pulver. Balbiano.

	Berechnet	Balbiano. Gefunden nach (1)	Andreocci. (2)
Pt	33.54	33.77	33.43
Cl	12.25	12.46	12.94

ϑ²) *Mit der 4-Methyl-Verbindung.* — Das normale $2C_{10}H_{10}N_2.HCl,PtCl_4$ verliert bei 130° bis 160° 4 Mol. HCl (gef. 19.99 %, ber. 20.13). — Hellgelbes Pulver. Schm. bei 250° nicht. Unl. in W. — Gef. 33.60 % Pt (ber. 33.54). Balbiano (I, 508); L. Balbiano u. G. Marchetti (*Gazz. chim. ital.* **23**, (1893) I, 489; *Atti dei Linc. Rend.* [5] **2**, (1893) 117).

ι) *Dichlorodi-1-phenyl-3,5-dimethylpyrazoloplatin.* $[Pt(C_{11}H_{11}N_2)_2Cl_2]$. — 1. Durch langes Erhitzen des normalen wasserfreien $2C_{11}H_{12}N_2.HCl,PtCl_4$ bis auf schließlich 230°, wobei 4 Mol. HCl (gef. 18.32 % [18.78, G. Desanctis bei Balbiano], ber. 18.49) abgegeben werden. Balbiano (I, 509; II, 30). — 2. Man kocht die Lsg. von 5.892 g trocknem Na_2PtCl_6 in 500 ccm W. 7 bis 8

Stunden am Rückflußkühler mit 4.471 g 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol, filtriert noch warm das gelbe Harz ab (das Filtrat gibt beim Erkalten sehr wenig gelben Nd.), läßt durch Erkalten erhärten, pulvert, behandelt mit 500 ccm sd. A., wobei sich das meiste löst, verd. nach dem Abdampfen des überschüssigen A. mit W., schüttelt die äußerst feine Aufschwemmung der Verb. mit einigen Tropfen Na_2CO_3- oder $CaCl_2$-Lsg. und wäscht nach dem Filtrieren, das dann möglich ist, mit Wasser. BALBIANO (I, 516). — Nach (1) hellgelbes Pulver. Unl. in W.; wl. in sd. A. Aus letzterer Lsg. scheidet W. die Verb. in gelblichen Flocken ab. BALBIANO.

	Berechnet	BALBIANO.	DESANCTIS.	BALBIANO.
			Gefunden	
		nach (1)	(1)	(2)
Pt	31.99	31.57	31.97	32.68
N	9.22			8.13
Cl	11.69	11.89		12.69

κ) *Dichlorodiphenylmethylaethylpyrazoloplatin.* $[Pt(C_{12}H_{13}N_2)_2Cl_2]$. — Nach (1) *1-Phenyl-4-methyl-5-aethyl-Verbindung*, nach (2) *1-Phenyl-3(4)-methyl-5-aethyl- oder 1-Phenyl-3-aethyl-4 (5)-methyl-Verbindung.* — 1. Aus dem normalen wasserfreien $2C_{12}H_{14}N_2.HCl,PtCl_4$ bei 160°, wobei es 4 Mol. HCl (gef. 17.31 %, ber. 17.86) abgibt. BALBIANO (I, 509; II, 28). — 2. Man erhitzt das wasserfreie [α] oder wasserhaltige [β] normale $2C_{13}H_{16}N_2.HCl,PtCl_4$ auf über 200° [Näheres im Original], wobei der Gew.-Verlust 20.81 [α] bzw. 25.24 % [β] beträgt (ber. für $2CH_3Cl + 2HCl$ 21.50 bzw. für $2H_2O + 2CH_3Cl + 2HCl$ 25.24) [ausführliche weitere Angaben über den Mechanismus der Rk. im Original], pulvert die rotbraune M. (mit 31.17 [α] bzw. 31.47 [β] % Pt) fein, kocht mit abs. A., filtriert, verdampft und trocknet über H_2SO_4. BALBIANO (I, 512; V, 326). — Hellgelbes amorphes Pulver. BALBIANO (I; II; V). Nach (1): Unl. in W.; so gut wie unl. in Alkohol. BALBIANO (I; II).

		BALBIANO.			
		nach (1)		(2)	
Pt	30.58	30.86	30.97	30.75	30.81
C	45.28		45.31		
H	4.09		4.30		
N	8.81		8.18		
Cl	11.17	11.06	10.72		
$[Pt(C_{12}H_{13}N_2)_2Cl_2]$	99.93		99.48		

λ) *Dichlorodi-1-phenylmethylaethyltrichloropyrazoloplatin.* $[Pt(C_{12}H_{10}N_2Cl_3)_2Cl_2]$. — Man erwärmt 2 g Dichlorodi-1-phenylmethylaethylpyrazoloplatin auf dem Wasserbade mit 40 ccm Königswasser, wäscht das Prod. mit W., saugt auf Papier ab und trocknet über H_2SO_4. — Rotgelbes mikrokristallinisches Pulver. Unl. in W. und A. — Gef. 23.09 % Pt, 33.24 Cl (ber. 23.01, 33.71). BALBIANO (I, 522; V, 330).

μ) *Dichloropyridinphenylpyrazoloplatin.* $[Pt(C_{12}H_7N_3)_2Cl_2]$. — [Im Original ist die Formel irrtümlicherweise als $(C_{12}H_7N_3)_2PtCl_4$ angegeben.] — Man erwärmt das normale $2C_{12}H_9N_3.HCl,PtCl_4,H_2O$ auf 180° bis 200°, wobei es 4 Mol. HCl verliert. — Gelbes Pulver. G. ORTOLEVA (*Gazz. chim. ital.* 36, (1906) I, 474).

d) Dichlorodi-1-phenyl-3-methyl-1,3-triazoloplatin. **$[Pt(C_9H_8N_3)_2Cl_2]$.** — Aus dem normalen $2C_9H_9N_3.HCl,PtCl_4,2H_2O$ durch Erwärmen auf 100° und dann auf 205°, wobei es 2 Mol. H_2O und dann noch 4 Mol. HCl verliert (gef. 4.80 und 23.65 %, ber. 4.72 und 23.84). — Gef. 12.60 % Cl (ber. 12.22). A. ANDREOCCI (*Atti dei Linc. Rend.* [4] 7, (1891) II, 164).

e) Dichlorodi-1-phenyl-3-methyl-1,3-triazolonoplatin. **[$Pt(C_9H_8ON_3)_2Cl_2$].** — Aus dem normalen $2C_9H_9ON_3.HCl,PtCl_4,4H_2O$ bei 160°, wobei es $4H_2O + 4HCl$ (gef. 26.25 %, ber. 26.22) verliert. — Gef. 12.86 u. 12.36 % Cl (ber. 11.58). ANDREOCCI (*a. a. O.*, 160).

B. Verbindungen des Typus [$PtABX_4$].

a) Tetrachloroamminpyridinplatin. **[$Pt(NH_3)(C_5H_5N)Cl_4$].** *Trans-Verbindung.* — *Bzw. Chloroplatinpyridinamminchlorid.* $Cl_2.Pt.{}^{py.Cl}_{NH_3.Cl}$. — Man übersättigt eine alkoh. Lsg. von [$Pt(NH_3)_2(C_5H_5N)_2]Cl_2$ stark mit HCl, versetzt mit $KMnO_4$, erhitzt längere Zeit im Wasserbade und trocknet bei 100°. — Citronengelber Nd. aus schon mit bloßem Auge sichtbaren Nadeln, die sich u. Mk. lang, dünn und zugespitzt zeigen, nicht selten gekrümmt und zuweilen besenförmig vereinigt. Verliert bei 100° nur Spuren von hygroskopischem Wasser. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 511).

b) Tetrachloropyridinpiperidinplatin. **[$Pt(C_5H_5N)(C_5H_{11}N)Cl_4$].** *Trans-Verbindung.* — Durch Einw. von Piperidin auf [$Pt(C_5H_5N)Cl_5$]K. — Hellgelbes mikrokristallinisches in W. völlig unl. Pulver. A. WERNER u. F. FASSBENDER (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 140).

a)	Berechnet	JÖRGENSEN. Gefunden	b)	Berechnet	WERNER u. FASSBENDER. Gefunden
Pt	45.03	44.93	Pt	38.8	38.5
Cl	32.79	32.52	C	24.0	23.95

c) Tetra-x-aethylsulfinaethylseleninplatin. **[$Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)X_4$] = [$MX_4$].** 1. *Tetrachloro-Verbindung.* [MCl_4]. — 1. Aus $PtCl_4$ und einem alkoh. Gemisch aeq. Mengen von $(C_2H_5)_2S$ und $(C_2H_5)_2Se$. — 2. Aus cis- oder trans-[$Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)Cl_2$] und Cl. — Gelbe lange Prismen oder sechsseitige Tafeln. Wird beim Herausnehmen aus der Chloroform- oder Bzl.-Lsg. matt. Schmp. 165°. J. PETRÉN (*Om Platinaethylseleninföreningar, Dissert., Lund* 1898, 79).

			PETRÉN.
Pt	195	34.57	34.96
S	32	5.67	5.76
8C	96	17.02	
20H	20	3.55	
Se	79	14.01	14.11
4Cl	142	25.18	24.09
[$Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)Cl_4$]	564	100.00	

2. *Tetrabromo-Verbindung.* [MBr_4]. — Wie [$Pt((C_2H_5)_2Se)_2Br_4$] [S. 724] dargestellt. — Dieser Verb. ähnliche Kristalle. Triklin. $\alpha = 81° 12'$, $\beta = 89° 20'$, $\gamma = 90° 20'$; A = 81° 17½′, B = 89° 23′, C = 90° 8½′. a{100}, c{001}, p{110}, m{$\bar{1}$10}. Gewöhnlich sechsseitige Tafeln nach c{001}. (100):($\bar{1}$10) = *61° 46′, (100):(1$\bar{1}$0) = *62° 19′, (110):($\bar{1}$10) = 55° 55′, (001):(100) = *89° 26′, (001):($\bar{1}$10) = 82° 35′, (001):(1$\bar{1}$0) = *81° 55′. Schm. unter Zers. bei 175°. PETRÉN (*Dissert.*, 80).

			PETRÉN.
Pt	195	26.28	25.67
S	32	4.31	4.01
8C	96	12.94	
20H	20	2.69	
Se	79	10.65	9.79
4Br	320	43.13	43.10
[$Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)Br_4$]	742	100.00	

3. *Dinitritodibromo-Verbindung.* [$M(NO_2)_2Br_2$]. — Rote sechsseitige Tafeln oder Prismen. Triklin. $\alpha = 89^\circ 31'$, $\beta = 82^\circ 20'$, $\gamma = 89^\circ 55'$; $A = 89^\circ 30'$, $B = 82^\circ 21'$, $C = 89^\circ 51'$. a{100}, c{001}, p{110}, m{$\bar{1}$10}. Sechsseitige Tafeln nach c{001} oder kurze Prismen nach m:p. Leichte Spaltbarkeit nach c. (100):($\bar{1}$10) = *58° 10', (100):(110) = *58° 27', ($\bar{1}$10):(110) = 63° 23', (001):(100) = *82° 21', (001):($\bar{1}$10) = *85° 33', (001):(110) = 93° 50'. Schm. unter Zers. bei 134°. — Gef. 28.84% Pt, 4.92 S, 22.65 Br (ber. 28.93, 4.75, 23.74). PETRÉN (*Dissert.*, 83).

4. *Dichlorodibromo-Verbindung.* [MCl_2Br_2]. — Aus cis-[$Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)Cl_2$] und der ber. Menge Br. — Rote prismatische Kristalle. Ziemlich unbeständig. Schmp. 165°. PETRÉN (*Dissert.*, 80).

5. *Tetrajodo-Verbindung.* [MJ_4]. — Schwarze grün glänzende drei- oder sechsseitige Tafeln. Monoklin. a:b:c = 1.3311:1:1.3242. $\beta = 79^\circ 13'$. r{101}, ϱ{$\bar{1}$01}, p{110}, q{011}. Kleine dicke meist dreiseitige Tafeln nach ϱ{$\bar{1}$01}. (101):($\bar{1}$01) = *89° 42', (101):(110) = *62° 29', ($\bar{1}$01):($\bar{1}$10) = 67° 35', (110):($\bar{1}$10) = *73° 50', (011):(01$\bar{1}$) = 74° 7' (ber.), (101):(011) = 62° 23', ($\bar{1}$01):(011) = 67° 16'. Ziemlich unbeständig; gibt allmählich J ab. Schmp. 130°; bei 145° zers. PETRÉN (*Dissert.*, 82).

4.	Berechnet	PETRÉN. Gefunden
Pt	29.86	30.09
Cl + Br	35.38	34.43

5.	Berechnet	PETRÉN. Gefunden
Pt	20.97	20.93
J	54.62	53.33

6. *Dinitritodijodo-Verbindung.* [$M(NO_2)_2J_2$]. — Konnte krist. nicht erhalten werden, da es zu schnell in J und Nitrit zerfällt. PETRÉN (*Dissert.*, 84).

7. *Dibromodijodo-Verbindung.* [MBr_2J_2]. — 1. Aus [$Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)Br_2$] und der ber. Menge J. — 2. Aus [$Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)J_2$] und der ber. Menge Br. — Die Kristalle sehen wie [$Pt((C_2H_5)_2Se)_2Br_2J_2$] aus. Monoklin. a:b:c = 1.3449:1:1.3222. $\beta = 79^\circ 38'$. r{101}, ϱ{$\bar{1}$01}, p{110}. Tafelförmig nach ϱ{$\bar{1}$01} oder prismatisch nach der b-Achse. ($\bar{1}$01):(101) = *89° 2', (101):(110) = 62° 56', ($\bar{1}$01):($\bar{1}$10) = *67° 50', (110):($\bar{1}$10) = *73° 15'. Schmp. nach (1) 115°, nach (2) 110°. Zers. bei 145°. — Gef. 23.59% Pt, 4.05 S, 9.92 Se, 48.94 Br + J (ber. 23.33, 3.83, 9.45, 49.52). PETRÉN (*Dissert.*, 81).

$I^{b, 5}$. Monamminplatinisalze.

A. Verbindungen des Typus [$PtAX_4$].

[Wahrscheinlich kommt diesen Verbb. sämtlich das doppelte Mol. zu; siehe unter c²), c³) und c⁴). L.]

a) Stickstoffverbindungen. a¹) *Tetrachloropikolinplatin.* **[$Pt(C_6H_7N)Cl_4$].** — Aus 1 Mol. Pikolin und 1 Mol. $PtCl_4$. DEWAR (*Assoc. franç. l'avanc. Sc.* **1877**, 349) bei W. OECHSNER DE CONINCK (*Ann. Chim. Phys.* [5] **27**, (1882) 468). Entsteht bei mehrere Tage langem Erwärmen von 4-Pikolinchloroplatinat mit W. auf 170° neben [$Pt(C_6H_7N)_2Cl_4$] [s. dieses]. — Gelbgrünes Pulver. Unl. in W. Gegen HNO_3 und HCl sehr beständig. — Gef. 45.51% Pt, 32.81 Cl (ber. 45.60, 32.87). W. RAMSAY (*Phil. Mag.* [5] **4**, (1877) 242).

Ein entsprechendes Prod. mit Lutidin konnte nicht erhalten werden. OECHSNER DE CONINCK.

a[2]) *Tetrachloro-o-Phenylenbiguanidplatin.* **[$Pt(C_8H_9N_5)Cl_4$].** — [Hier eingeordnet unter der Annahme der koordinativen Einwertigkeit des Amins. Für den Fall der Zweiwertigkeit ist die Verb. unter die Verbb. des Typus [PtA_2X_4] einzufügen.]

α) *Wasserfrei.* — Aus *β*) bei 100°. R. ZIEGELBAUER (*Monatsh.* **17**, (1896) 659).

		ZIEGELBAUER.	
Pt	38.1	38.0	38.0
C	18.6		18.4
H	1.8		1.8
N	13.7		14.1
Cl	27.7	27.6	
[$Pt(C_8H_9N_5)Cl_4$]	99.9		

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Man versetzt die Lsg. der Base in verd. HCl mit $PtCl_4$, krist. den Nd. aus viel sd. W., das mit etwas HCl versetzt ist, zweimal um, wäscht und preßt ab. — Orangegelbe lebhaft glänzende Kristalle, die u. Mk. häufig wie Messerklingen geformt erscheinen; bei langsamem Auskristallisieren auch flache Nadeln von 15 mm Länge. Färbt sich über 260° dunkler, schm. aber auch bei 300° noch nicht. Swl. in h. W., h. A. und konz. HCl. Reagiert auf feuchtes Lackmuspapier neutral. L. in Laugen schon in der Kälte mit dunkelblaugrüner Farbe unter vorübergehender Abscheidung eines schwarzen Körpers. Wird aus dieser Lsg. durch HCl wieder ausgeschieden. Die verd. alkal. Lsgg. setzen weder beim Kochen noch auf Zusatz von Alkohol Pt ab. — Gef. 36.0% Pt, 25.6 Cl, 6.6 H_2O (ber. 36.2, 25.8, 6.6). ZIEGELBAUER.

a[3]) *Tetrachloropilocarpidinplatin.* **[$Pt(C_{10}H_{14}N_2O_2)Cl_4$].** — Amorphes Pulver. E. HARDY u. G. CALMELS (*Bull. soc. chim.* [2] 48, (1887) 223).

a[4]) *Tetrachloropilocarpinplatin.* **[$Pt(C_{11}H_{16}N_2O_2)Cl_4$].** — Gelbes kristallinisches Pulver. HARDY u. CALMELS (*a. a. O.*, 220).

a[5]) *Tetrachlorojaborinsäureplatin.* **[$Pt(C_{19}H_{25}N_3O_5)Cl_4$].** — Aus der alkoh. Lsg. der Säure und überschüssigem $PtCl_4$. — Gelbes Pulver. HARDY u. CALMELS (*a. a. O.*, 225).

a[6]) *Tetrachlorojaborinplatin.* **[$Pt(C_{22}H_{32}N_4O_4)Cl_4$].** — Aus der alkoh. Lsg. der Base und überschüssigem $PtCl_4$. — Weißgelber Nd. HARDY u. CALMELS (*a. a. O.*, 224).

b) Schwefelverbindungen. b[1]) *Chlorodibromoaethylmercaptidoaethylsulfidplatin.* **[$Pt((C_2H_5)_2S)ClBr_2(SC_2H_5)$].** — *Bzw. Aethylsulfidbromoplatothioaethylchlorid.* $(C_2H_5)_2S.Br_2.Pt.SC_2H_5.Cl$. — Man gibt zur Chloroform-Lsg. von [$Pt((C_2H_5)_2S)Cl(SC_2H_5)$] die ber. Menge Br in Verd. mit Chloroform. — Rotes Kristallpulver. Fast unl. in Chloroform. — Gef. 36.22% Pt (ber. 36.01). P. KLASON (*Ber.* 28, (1895) 1498).

b[2]) *Disulfovinylsulfinplatin.* **[$Pt((C_2H_3)_2S)S_2$].** *α*) *Allein.* — Durch Einw. von $(NH_4)_2S$ auf *β*). — Dunkelbraun. F. W. SEMMLER (*Ann.* **241**, (1887) 138).

				SEMMLER.			
Pt	56.40			56.55	56.68		
C	13.95	14.00	14.14				
H	1.74	1.87	1.92				
S	27.91					28.07	28.25
[$Pt((C_2H_3)_2S)S_2$]	100.00						

β) *Mit Vinylplatinichlorid.* $3[Pt((C_2H_3)_2S)S_2],2C_2H_3Cl,PtCl_4$. — Man gibt zu einer mit dem gleichen Vol. A. verd. Vinylsulfin-Lsg. alkoh. $PtCl_4$ im Ueberschuß, setzt äußerst vorsichtig W. zu, bis eben eine wolkige Trübung auftritt, läßt mehrere Tage stehen, filtriert, zieht mehrmals mit A. aus, wodurch beigemengte goldglänzende Schüppchen entfernt werden, wäscht wiederholt mit W. und trocknet in der Leere. — Feurig gelbes Pulver. Schmp. 93°; bei höherer Temp. zers. Unl. in jedem Mittel. Alkalien greifen nicht an. Selbst starke Säuren oxydieren erst allmählich. SEMMLER (*a. a. O.*, 135).

				SEMMLER.			
S	10.31					10.21	10.18
C	15.47	15.38	15.58				
H	1.93	1.98	2.01				
Pt	41.78			42.12	41.80		
Cl	30.50					30.19	30.43
$3[Pt((C_2H_3)_2S)S_2]$, $2C_2H_3Cl,PtCl_4$	99.99						

b³) *Disulfoallylsulfinplatin.* $[Pt((C_3H_5)_2S)S_2]$. α) *Allein.* — Man schüttelt β) mit $(NH_4)_2S$ häufig. Trocknen in der Leere. — Bei 100° zers. Unl. in W., A. und Ae. — Gef. 52.09 % Pt, 19.37 C, 3.11 H (ber. 52.38, 19.29, 2.65). TH. WERTHEIM (*Ann.* **51**, (1844) 301).

β) *Mit Allylplatinichlorid.* $3[Pt((C_3H_5)_2S)S_2],2C_3H_5Cl,PtCl_4$. — Man versetzt Allylsulfin mit $PtCl_4$, am besten in alkoh. Lsgg., filtriert, wäscht mit A. und W. und trocknet bei 100°. WERTHEIM (*a. a. O.*, 298). Am besten löst man das Allylsulfin im gleichen Vol. abs. Alkohol. SEMMLER (*a. a. O.*, 132). — Gelber Nd., WERTHEIM; feurig gelb, amorph. SEMMLER. Wird weit über 100° mißfarbig und endlich völlig schwarz. Fast unl. in W.; wl. in A. und Ae. Rauchende HNO_3 zers. schnell. HCl, H_2S und Alkalihydroxyde wirken nicht ein. WERTHEIM.

			WERTHEIM.				SEMMLER.			
S	17.94								18.01	18.13
C	17.94	17.87		17.82	17.81	17.92				
H	2.49	2.86	2.87	2.89	2.51	2.53				
Pt	48.35	48.68	48.40	48.50			48.22	48.34		
Cl	13.27	13.18	13.43	13.04					13.16	13.25
$3[Pt((C_3H_5)_2S)S_2]$, $2C_3H_5Cl,PtCl_4$	100.00									

Die ber. Zahlen von SEMMLER.

b⁴) *Tetrachlorodiallylhexasulfinplatin.* $[Pt((C_3H_5)_2S_6)Cl_4]$. — Aus dem Sulfin und der Lsg. von $PtCl_4$ in alkoh. HCl. — Rötlicher amorpher Nd. Unl. in W. und Ae.; wl. in A. — Gef. 33.92 % Pt, 25.03 Cl (ber. 34.11, 24.89). C. H. KEUTGEN (*Arch. Pharm.* 228, (1890) 6).

c) Phosphorverbindungen. c¹) *Tetrachlorophosphortrichloridplatin.* $[Pt(PCl_3)Cl_4]$. — Man erwärmt gepulvertes $[Pt(PCl_3)Cl_2]_2$ gelinde im trocknen Chlorstrom. — Orangegelbes Pulver. Unter 200° leicht in PCl_3 und $PtCl_4$ zers. P. SCHÜTZENBERGER u. C. FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] **17**, (1872) 490). Eine solche Zers. ist unwahrscheinlich. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. *Aufl.*, III, 1087).

c²) *Tetra-x-triaethylphosphitplatin.* $[Pt(P(OC_2H_5)_3)X_4]$. — Diese Formel ist unwahrscheinlich und durch $[Pt(OP(OC_2H_5)_3)X_4]$ [s. dieses, S. 736] zu ersetzen. A. ROSENHEIM u. W. LOEWENSTAMM (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 400).

1. *Tetrachloro-Verbindung.* $[Pt(P(OC_2H_5)_3)Cl_4]$. — Man fällt in CCl_4-Lsgg. $[Pt(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]_2$ durch Cl. — Gelb. Sehr unbeständig. Die geringste Spur Feuchtigkeit zers. E. POMEY (*Bull. soc. chim.* [2] **35**, (1881) 421; *Compt. rend.* **92**, (1881) 794). [Analysen fehlen].

2. *Dichlorodibromo-Verbindung.* $[Pt(P(OC_2H_5)_3)Cl_2Br_2]$. — Man mischt Lsgg. von $[Pt(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]_2$ (10 g) und von Br (3.7 g) in CCl_4 miteinander, dekantiert und trocknet im trocknen Luftstrom. — Rotes Pulver. Sehr unbeständig. Die geringste Spur Feuchtigkeit zers. — Die Analysen [die nicht angegeben werden] stimmen sehr genau auf die Formel. POMEY.

c[3]) *Trialkylphosphat-Verbb.* c[3, a]) *Dichlorodibromotrimethylphosphatplatin.* $[Pt(OP(OCH_3)_3)Cl_2Br_2]_2$. — Durch Einw. von Br auf $[Pt(P(OCH_3)_3)Cl_2]_2$ in Bzl.-Lsg. — Dunkelrote Tafeln. — Gef. 34.33% Pt, 5.33 P, 5.69 C, 2.07 H, 12.69 Cl (ber. 34.44, 5.49, 6.37, 1.75, 12.54). ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*a. a. O.*, 401).

c[3, b]) *Tetra-x-triaethylphosphatplatin.* $[Pt(OP(OC_2H_5)_3)X_4]_2$. — S. a. unter c[2]).

1. *Tetrachloro-Verbindung.* $[Pt(OP(OC_2H_5)_3)Cl_4]_2$. — 1. Gibt man zu einer Aufschwemmung von reinem gepulverten wasserfreien $PtCl_4$ in Bzl. Triaethylphosphat, so geht $PtCl_4$ in Lsg., und es bildet sich beim Abdampfen des Bzl. aus der tiefroten Lauge ein Oel, aus dem sich beim Anrühren mit etwas Bzl. die Verb. abscheidet. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*a. a. O.*, 405). — 2. Man leitet in die Lsg. von $[Pt(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]_2$ in trocknem Bzl. Cl ein, wobei die gelbe Lsg. sich unter Erwärmung allmählich rot färbt. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*a. a. O.*, 400). — Rotgelber kristallinischer Nd. Außerordentlich hygroskopisch. Swl. in Bzl.; unl. in Ae.; nur unter Zers. l. in Alkohol. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*a. a. O.*, 400).

	Berechnet für		ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM.
	$Cl_4.Pt.P(OC_2H_5)_3$	$Cl_4.Pt.OP(OC_2H_5)_3$	
Pt	38.75	37.55	36.98
P	6.17	5.98	5.77
O	9.54	12.34	
C	14.32	13.88	13.33
H	3.01	3.91	3.45
Cl	28.21	27.34	27.07
$[Pt(OP(OC_2H_5)_3)Cl_4]$	100.00	100.00	

2. *Dichlorodibromo-Verbindung.* $[Pt(OP(OC_2H_5)_3)Cl_2Br_2]_2$. — Man gibt völlig trocknes Br zur Bzl.-Lsg. von $[Pt(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]_2$ und läßt die tiefrote Lsg. kristallisieren. — Purpurrote große Prismen. An der Luft sehr zerfließlich. L. in Bzl. etwas leichter als die Tetrachloroverb. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*a. a. O.*, 401).

	Berechnet für		ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM.	
	$Br_2Cl_2.Pt.P(OC_2H_5)_3$	$Br_2Cl_2.Pt.OP(OC_2H_5)_3$		
Pt	32.91	32.30	32.25	32.20
P	5.24	5.08	5.18	5.09
O	8.13	10.49		
C	12.16	11.80	10.48	11.18
H	2.55	2.46	2.58	2.51
Cl	11.98 } 39.00	11.64 } 37.87	10.67 } 37.89	12.35 } 38.12
Br	27.02	26.23	27.22	25.77
$[Pt(OP(OC_2H_5)_3)Cl_2Br_2]$	99.99	100.00		

B. Verbindungen des Typus $[PtAX_5]R$.

a) Ammoniakverbindungen. *Pentachloroamminplatinate.* **$[Pt(NH_3)Cl_5]R$.** 1. *Kaliumsalz.* $[Pt(NH_3)Cl_5]K,H_2O$. — Die Konstitution der Verb. folgt aus dem Anfangswert der Leitfähigkeit der wss. Lsg. [s. unten]. Die dann eintretende Steigerung der Leitfähigkeit wird durch Zerfall des Anions $[Pt(NH_3)Cl_5]'$ verursacht. A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 54). Die Verb. ist *Platosemiamminkaliumchlorid*, $Pt.NH_3.Cl_4.KCl$, A. COSSA (*Mem. Torino* [2] **41**, (1890); s. a. *Ber.* **23**, (1890) 2508), ein K-Salz der Säure $H.Cl.Cl.\overset{Cl}{\underset{Cl}{Pt}}.NH_3.Cl$. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 377). S. a. S. H. CL. BRIGGS (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 94; *J. Chem. Soc.* **93**, 1564; *C.-B.* **1908** II, 1337). — 1. Man versetzt eine schwach mit HCl angesäuerte Lsg. von $^1/_2$ g $[Pt(NH_3)Cl_3]K$ mit der nötigen Menge einer $KMnO_4$-Lsg. (1 ccm = 0.0038 g Fe) und dampft auf dem Wasserbad ein. COSSA. — 2. Aus wss. $[Pt(NH_3)Cl_3]K$ und Chlor. COSSA. — 3. Man läßt Cl auf $[Pt(NH_3)Cl_3]_2[Pt(NH_3)_4]$ wirken, trennt vom unl. $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ und versetzt mit KCl. COSSA. — Man reinigt die nach (1) bis (3) erhaltenen Prodd. durch Umkristallisieren. COSSA. — Gelbe kleine trikline Kristalle. Bei 100° wasserfrei. COSSA. Die Leitfähigkeit beträgt nach WERNER u. MIOLATI (*a. a. O.*; s. a. *Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 507) für die Verd. v = 125 l auf 1 g-Mol. bei sofortiger Messung 108.5, nimmt jedoch mit der Zeit bedeutend zu und beträgt a Minuten nach dem Lösen:

a	1	5	10	20	30	360
μ	114.4	130.7	141.6	175.8	190.4	211.8

— Gef. 43.28 % Pt, 3.29 N, 40.03 Cl, 8.60 K, 3.81 H_2O (ber. 43.65, 3.15, 39.73, 8.77, 4.03). COSSA.

2. *Platotetramminsalz.* $[Pt(NH_3)Cl_5]_2[Pt(NH_3)_4]$. — Beim Mischen der Lsgg. von $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ und $[Pt(NH_3)Cl_5]K,H_2O$ sofort. — Zinnoberrote Nadeln. Zers. sich schon bei gewöhnlicher Temp. in $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ und $[Pt(NH_3)Cl_2]$. Das letztere kann sich wieder mit KCl vereinigen. COSSA. [Analysen fehlen.]

b) Verbindungen des Pyridins und seiner Homologen. b[1]) *Pentachloropyridinplatinate.* **$[Pt(C_5H_5N)Cl_5]R = MR$.** 1. *Pyridiniumsalz.* $MH.C_5H_5N$. — Hat die Konstitution einer Doppel-Verb. von ursprünglichem Doppelsalz und „zweifach salzsaurem Platinopyridin" [Anfangs- und End-Prod. der Anderson'schen Rk.], $2C_5H_5N.HCl,PtCl_4,(C_5H_3)_2PtN_2,2HCl$ [= $(C_5H_5N)_2PtCl_6,[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$], TH. ANDERSON (*Phil. Mag.* [4] **9**, (1855) 145, 214; *Ann.* **96**, (1855) 202), $HCl.Cl.\overset{Cl}{\underset{Cl}{Pt}}.(C_5H_5N).Cl$, S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 365), $Cl_2Pt(NH_5C_5Cl.Cl)_2Pt(Cl.Cl.NH_6C_5)_2$. BLOMSTRAND bei P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) IX, 83).

1. Man kocht wss. $2C_5H_5N.HCl,PtCl_4$, unterbricht rechtzeitig, filtriert von $[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$ ab und läßt die Lsg. erkalten. ANDERSON. — 2. Man erhitzt die Lsg. des Pyridinchloroplatinats kurze Zeit und nicht bis zum Kochen. Dann entsteht nur wenig oder kein $[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$. Ausbeute fast quantitativ. A. WERNER u. F. FASSBENDER (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 130). — Goldgelbe, dem PbJ_2 ähnliche Blättchen, ANDERSON, große Blätter oder Nadeln, von denen die letzteren nur bei höherer Temp. beständig sind, sich bei niedriger dagegen in die Blätter umwandeln. WERNER u. FASSBENDER. Gelbe Blättchen. C. LIEBERMANN u. C. PAAL (*Ber.* **16**, (1883) 531). Alkalihydroxyde oder Pyridin allein führen in cis-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$ über. Alkalihydroxyde und CH_3J geben die Alkalisalze der Reihe, während

das frei werdende Pyridin in Methylpyridiniumjodid übergeführt wird. Konz. HCl bildet das Ausgangsdoppelsalz zurück. WERNER u. FASSBENDER (*a. a. O.*, 130, 140).

			ANDERSON. nach (1)	WERNER u. FASSBENDER. (2)	LIEBERMANN u. PAAL.
Pt	197.4	36.97	36.61	36.8	36.85
5Cl	177.5	33.24	32.75		
10C	120	23.47	22.70		
11H	11	2.06	2.30		
2N	28	5.26			
$[Pt(C_5H_5N)Cl_5]H.C_5H_5N$	533.9	100.00			

2. *Kaliumsalz.* MK. — Man schwemmt 1 Mol. $RH.C_5H_5N$ in abs. A. auf, der mit der zehnfachen ber. Menge CH_3J versetzt ist, tropft die Lsg. von 1 Mol. KOH in möglichst wenig W. hinzu, filtriert nach $^1/_2$ Stunde, wäscht mit A., krist. aus h. W. um und streicht zur vollständigen Reinigung von dunkel gefärbten Neben-Prodd. auf Ton. — Rosetten von dünnen Blättchen, u. Mk. blättrige bis nadlige Aggregate von (wegen der optischen Eigenschaften) wahrscheinlich rhombischen Kristallen. Schwacher Pleochroismus; hohe Doppelbrechung. Zll. in h. W. Molarleitfähigkeit μ bei der Verd. v (1 auf 1 g-Mol.) (Mittelwerte aus je 2 Bestt.):

v	256	512	1024	2048	4096
μ	110.5	113.23	120.58	133.17	156.71

Aenderung mit der Zeit (z = Minuten nach dem Lösen) [Kurve im Original]:

z	0	5	10	20	40	60	120	180	270	360	420	480
μ	85	90.8	94.5	106.1	123.2	140.0	208.4	272	319	333.7	335	335

Von diesen Werten entspricht der Anfangswert völlig der Konstitutionsformel. Das spätere Anwachsen ist bedingt durch B. von $[Pt(C_5H_5N)(OH)Cl_4]H$. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß die Lsg. nach dem Stehen sauer reagiert. — Gef. 40.00% Pt, 12.26 C, 1.13 H, 2.92 N, 54.4 Pt + KCl (ber. 39.6, 12.4, 1.02, 2.85 54.8). WERNER u. FASSBENDER (*a. a. O.*, 131).

3. *Rubidiumsalz.* MRb. — Darst. entsprechend wie beim K-Salz. Die Rk. verläuft wegen der viel schwereren Löslichkeit der Verb. viel glatter. — Aus h. wss. Lsg. hellgelbe Blättchen, u. Mk. teilweise nadlig. Vertikale Spaltbarkeit. Hohe Doppelbrechung. Wahrscheinlich rhombisch. Molarleitfähigkeit (Mittelwerte):

v	512	1024	2048	4096
μ	117.75	118.82	132.18	150.52,

als Funktion der Zeit [z = Minuten nach dem Lösen] [Kurve im Original]:

z	5	10	20	45	75	105	225	375
μ	114.6	116.7	127.6	168	252	322.6	427	430

Aus diesen Zahlen sind dieselben Folgerungen zu ziehen wie beim K-Salz. WERNER u. FASSBENDER (*a. a. O.*, 134).

4. *Cäsiumsalz.* MCs. — Darst. entsprechend der des K-Salzes. — Aus h. W. hellgelbes kristallinisches Pulver, u. Mk. kurze rhombische Nadeln mit Pyramide oder Doma als Endfläche. Starke Doppelbrechung. Viel weniger l. als das Rb-Salz. Molarleitfähigkeit für die Verdd. 1024 und 2048 im Mittel 116.56 und 118.22. WERNER u. FASSBENDER (*a. a. O.*, 135).

3.	Berechnet	WERNER u. FASSBENDER. Gefunden
Pt	36.25	36.57
Pt + RbCl	58.77	58.74

4.	Berechnet	WERNER u. FASSBENDER. Gefunden
Pt	33.3	33.6
Pt + CsCl	62.15	62.0

5. *Lithiumsalz.* MLi,xH_2O. — Aus dem K-Salz und Li_2PtCl_6 wie beim Na-Salze. — Orangegelbe glänzende Nadeln. Hat die gleichen Eigenschaften wie das Na-Salz. WERNER u. FASSBENDER (*a. a. O.*, 136). [Analysen fehlen].

6. *Natriumsalz.* MNa,xH_2O. — Man setzt das K-Salz mit der ber. Menge Na_2PtCl_6 in konz. Lsg. um, läßt das Filtrat eindunsten, zieht mit abs. A. aus und krist. aus h. W. um. — Aus ganz konz. wss. Lsg. orangefarbige glänzende schwach pleochroitische rhombische Nadeln mit starker Doppelbrechung und prismatischer oder pinakoidaler Spaltbarkeit. Hygroskopisch. Sll. in W.; l. in Alkohol. WERNER u. FASSBENDER (*a. a. O.*, 136). [Analysen fehlen].

7. *Dichlorotetrapyridinplatini-Salz.* $M_2[Pt(C_5H_5N)_4Cl_2],2H_2O$. — S. bei den Tetramminplatinisalzen, S. 680.

b[2]) *Pentachloropikolinplatinat.* $[Pt(C_6H_7N)Cl_5]$. *β-Pikolinium-Salz.* $[Pt(C_6H_7N)Cl_5]H.C_6H_7N$. — Wurde zuerst beobachtet von TH. ANDERSON (*Ann.* **96**, (1855) 203) [der ein Gemenge verschiedener Pikoline in Händen hatte]. Er betrachtete die Verb. als Doppel-Verb. von Anfangs- und End-Prod. der Anderson'schen Rk.: $2C_6H_7N.HCl, PtCl_4,[Pt(C_6H_7N)_2Cl_4]$. — 1. Durch Erhitzen von $2C_6H_7N.HCl,PtCl_4$ in wss. Lsg., ANDERSON, neben $[Pt(C_6H_7N)_2Cl_4]$. Man filtriert von diesem ab, läßt das Filtrat erkalten und trocknet bei 120°. BAEYER (*Ann.* **155**, (1870) 288). Durch zweistündiges Erhitzen des Doppelsalzes auf 115° bis 120° [so wurde das analysierte Prod. erhalten], STÖHR (*Ber.* **20**, (1887) 2731 [I]); auch durch dessen wiederholtes Umkristallisieren. STÖHR (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 29 [II]). — Körner, ANDERSON, gelbe Nadeln, BAEYER, nach Umkristallisieren goldgelbe glänzende vier- oder sechsseitige Blättchen. Schm. unter Zers. bei 210° bis 224°. Wl. in k., ll. in h. Wasser. STÖHR (II). Viel weniger l. als die Pyridin-Verb. ANDERSON. — Gef. 35.6% Pt (ber. 35.1), BAEYER, 35.4 (ber. 34.8). STÖHR (I).

b[3]) *Pentachlorolutidinplatinat.* $[Pt(C_7H_9N)Cl_5]$. *Lutidiniumsalz.* $[Pt(C_7H_9N)Cl_5]H.C_7H_9N$. — Von β-Aethylpyridin. — Durch unzureichendes Kochen des normalen Chloroplatinats in wss. Lsg. — Hellgelbe in h. W. l. Kristalle. STOEHR (II, 37). [Analysen fehlen.]

b[4]) *Pentachlorocollidinplatinat.* $[Pt(C_8H_{11}N)Cl_5]$. *Collidiniumsalz.* $[Pt(C_8H_{11}N)Cl_5]H.C_8H_{11}N$. [Die im Original als β-Collidin bezeichnete Base war wohl β-CH_3-γ-C_2H_5-Pyridin. Siehe A. CAHN u. VON BUCHKA (*Die Chemie des Pyridins u. seiner Derivate, Braunschweig* **1889/91**, 75).] — Man erhitzt das normale Chloroplatinat mit überschüssigem dest. W. bis zur völligen Lsg. und läßt dann nur einige Minuten kochen. — Orangefarbige kleine Täfelchen. — Gef. 31.56% Pt (ber. 31.90). W. OECHSNER DE CONINCK (*Ann. Chim. Phys.* [5] **27**, (1882) 511).

c) Verbindungen des Pyrazins und seiner Homologen. c[1]) *Pentachloropyrazinplatinat.* $[Pt(C_4H_4N_2)Cl_5]$. *Pyraziniumsalz.* $[Pt(C_4H_4N_2)Cl_5]H.C_4H_4N_2$. — Man gibt eine Lsg. von Pyrazin in verd. HCl zu konz. wss. $PtCl_4$. — Sofort oder binnen kurzem goldgelbe Kristallmasse. — Gef. 36.82% Pt (ber. 36.50). C. STÖHR (*J. prakt. Chem.* [2] **51**, (1895) 461).

c[2]) *Pentachlorodimethylpyrazinplatinat.* $[Pt(C_6H_8N_2)Cl_5]$. *2.5-Dimethylpyraziniumsalz.* $[Pt(C_6H_8N_2)Cl_5]H.C_6H_8N_2$. — Die wss. Lsgg. der Chloroplatinate des 2,5-Dimethylpyrazins, $C_6H_8N_2.H_2PtCl_6$ oder $(C_6H_8N_2)_2.H_2PtCl_6$, scheiden bei schwachem Erwärmen (die salzsauren Lsgg. schon beim Stehen) die Verb. ab, die mechanisch leicht vom noch vorhandenem Doppel-

salz getrennt werden kann. Man krist. aus schwach salzsaurem W. um. — Tief goldgelbe glänzende, in W. wl. Täfelchen. — Gef. 33.00 u. 33.08 % Pt (ber. 33.03). C. STÖHR (*J. prakt. Chem.* [2] **47**, (1893) 458 [III]).

c[3]) *Pentachlorotrimethylpyrazinplatinat.* **$[Pt(C_7H_{10}N_2)Cl_5]$.** *2,3,6-Trimethylpyraziniumsalz.* $[Pt(C_7H_{10}N_2)Cl_5]H.C_7H_{10}N_2$. — Man versetzt $^1/_2$ g Trimethylpyrazin in der Kälte mit 2 g $PtCl_4$ in 20 bis 25 ccm W. und 3 ccm HCl und läßt über H_2SO_4 stehen. — Goldgelbe glänzende tafelförmige Kristalle. — Gef. 32.34 % Pt (ber. 31.52). BRANDES u. STÖHR (*J. prakt. Chem.* [2] **53**, (1896) 505).

c[4]) *Pentachloro-2,5-dimethyl-3-aethylpyrazinplatinisäure.* **$[Pt(C_8H_{12}N_2)Cl_5]H$.** — 1. Durch Umkristallisieren von rotem $C_8H_{12}N_2.2HCl,PtCl_4$ unter Erwärmen neben unveränderten roten Kristallen. — 2. In größerer Menge leicht durch ein- bis zweistündiges Kochen von $C_8H_{12}N_2.2HCl,PtCl_4,2H_2O$ in wss. Lsg. — Hellgelbe feine Nädelchen. Zwl. selbst in h. W. — Gef. 37.81 % Pt (ber. 38.22). STÖHR (III, 474).

d) Pentachloroguaninplatinisäure. **$[Pt(C_5N_5H_5O)Cl_5]H,2H_2O$.** — Man fügt zur heiß gesättigten Lsg. von Guanin in HCl überschüssige h. konz. $PtCl_4$-Lsg., kocht zur Hälfte ein, läßt erkalten, wäscht mit A. und W. und trocknet über H_2SO_4. — Pomeranzengelbe Kristalle, zerrieben citronengelb. B. UNGER (*Ann.* **59**, (1846) 60).

		UNGER.								
Pt	35.07	35.09		35.13		34.74		34.95		
C	10.66		10.32		10.98		10.32			
N	12.44								12.30	
Cl	31.52			32.0		31.94		31.92		31.72
H	1.78		1.96		1.98		1.88			
O	8.53									
$[Pt(C_5N_5H_5O)Cl_5]H,2H_2O$	100.00									

II. Mehrkernige Platinamminsalze.

Der Entdecker dieser Verbb., CLEVE, gab für sämtliche Salze Formeln mit 2 At. H mehr als unten verzeichnet an, schloß sich aber später [O. CARLGREN u. P. T. CLEVE (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 66)] der Ansicht von S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **25**, (1882) 421) über die hier angegebenen Bruttoformeln und über die Konstitutionsformeln (I. für die Di-x-hexammin-μ-diaminodiplatinisalze, II. für die Di-x-hexammin-μ-diiminoplatinisalze)

$$\text{I. } YPt\begin{cases}NH_3.NH_3.X\\NH_3.X\\NH_2\end{cases} \qquad \text{II. } YPt\begin{cases}NH_3.NH_3.X\\NH_3.NH\end{cases}$$

an. Nach A. WERNER (*Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*, 2. Aufl., *Braunschweig* **1909**, 190) kommt den Salzen die im folgenden angegebene Konstitution zu. In Anbetracht des großen Mol.-Gew. der Verbb. ergeben 2 At. H zu geringe Abweichungen, als daß nicht die von CLEVE ber. Zahlen hätten beibehalten werden können.

A. Di-x-hexammin-μ-diaminodiplatinisalze.

$$\left[\begin{matrix} X \\ (NH_3)_3 \end{matrix} \searrow Pt \left\langle \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} \right\rangle Pt \nearrow \begin{matrix} X \\ (NH_3)_3 \end{matrix}\right] Y_4.$$

a) **Dihydroxosalze.** $[(OH)(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3(OH)]Y_4 = RY_4$. — Nach Cleve *Hydroxylodiplatindiamminsalze*, $(HO)_2[8NH_3,Pt_2]X_4$.

1. *Nitrat.* $R(NO_3)_4$. *α) Wasserfrei.* — Aus *β)* [das analysierte Prod. nach Darst. (1)] bei 100°. P. T. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, (1868) VII, 13, 15).

β) Mit 2 Mol. H_2O. — 1. Man kocht $[J(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3J](NH_3)_2$, H_2O längere Zeit mit $AgNO_3$, läßt das Filtrat erkalten (das AgJ kocht man so lange mit W., wie dieses noch die Verb. daraus auszieht), wäscht mit k. W., krist. um und trocknet über H_2SO_4. — 2. Man krist. $[(NO_3)(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3(NO_3)](NO_3)_4,4H_2O$ um und trocknet über H_2SO_4. — Weißes schweres Kristallpulver. Bei 100° wasserfrei (gef. 4.44 % H_2O, ber. 4.24). Verpufft beim Erhitzen wie Schießpulver. Aeußerst wl. in k., leichter l. in h. W. HNO_3 führt in $[(NO_3)(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3(NO_3)](NO_3)_4,4H_2O$; HCl oder H_2SO_4 in RCl_4,H_2O oder $R(SO_4)_2,2H_2O$ über. KJ fällt strohgelb, kristallinisch, KBr weiß, kristallinisch. $(NH_4)_2C_2O_4$ gibt einen weißen amorphen Nd. von $R(C_2O_4)_2,2H_2O$. Cleve.

α)	Berechnet	Cleve. Gefunden						
Pt	48.63	48.28		48.66				
N	20.65		20.65		20.14			
H	3.19					3.30	3.21	3.47

β)	Berechnet	Cleve. Gefunden nach (2)		
Pt	46.57	45.80		
N	19.77		20.21	
H	3.53			3.38

2. *Sulfat.* $R(SO_4)_2,2H_2O$. — Man fällt $R(NO_3)_4,2H_2O$ mit verd. H_2SO_4 und trocknet über H_2SO_4 oder bei 100°. — Schneeweißes amorphes Pulver. Cleve (*a. a. O.*, 16).

3. *Chlorid.* RCl_4,H_2O. — Aus $R(NO_3)_4,2H_2O$ und HCl. Trocknen über H_2SO_4 oder bei 100°. — Schneeweiße mkr. Nadeln. Höchst wl. Ag-Salze fällen aus der Lsg. das Cl völlig. Cleve (*a. a. O.*, 15).

2.	Berechnet	Cleve. Gefunden	
Pt	49.87	49.80	
SO_3	20.15	20.60	
H	3.78		3.83

3.	Berechnet	Cleve. Gefunden	
Pt	54.54	54.39	
N	15.43		15.26
Cl	19.35	20.06	

4. *Phosphat.* $R(HPO_4)_2$. — Aus $R(NO_3)_4$, $2H_2O$ und Na_2HPO_4. Trocknen bei 100°. — Blendend weiß; voluminös. Cleve (*a. a. O.*, 16).

	Berechnet	Cleve. Gefunden	
Pt	52.23	51.90	
H	3.69		3.49
P_2O_5	18.74	19.31	

5. *Dichromat.* $R(Cr_2O_7)_2$. — Aus $R(NO_3)_4,2H_2O$ und $K_2Cr_2O_7$. Trocknen bei 100°. — Orangeroter Nd. — Gef. beim Glühen 69.54 % Pt + Cr_2O_3 (ber. 70.19). Cleve (*a. a. O.*, 16).

b) Dinitratosalz. *Nitrat.* **$[(NO_3)(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3(NO_3)](NO_3)_4,4H_2O$.** — Nach CLEVE *Nitratodiplatindiamminnitrat* $(NO_3)_2[8NH_3,Pt_2](NO_3)_4,4H_2O$. — Man kocht das Nitrat von a) in einer Platinschale mit HNO_3, verd. mit $^1/_2$ Vol. W., gießt nach längerer Zeit die Säure von der Verb. ab und trocknet neben H_2SO_4 und KOH. — Schweres Kristallpulver. Verliert im Trockenschrank [bei 100°?] 4 Mol. H_2O (gef. 7.00%, ber. 7.38), beim Lösen in W. 2 Mol. NO_3 unter Rückbildung der Ausgangs-Verb. CLEVE (*a. a. O.*, 14).

	Berechnet	CLEVE. Gefunden					
Pt	40.56	40.15	40.73	39.89			
N	20.08				19.94	20.54	
H	3.28						3.15

c) Dibromosalze. **$[Br(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3Br]Y_4 = RY_4$.** — Nach CLEVE *Bromodiplatindiamminsalze*, $Br_2[8NH_3,Pt_2]Y_4$.

1. *Nitrat.* $R(NO_3)_4,2H_2O$. — Man tropft in die h. wss. Lsg. des Nitrats von a) vorsichtig Br, wobei die Lsg. unter heftiger Gasentwicklung pomeranzengelb wird, dampft ein, reinigt durch Umkristallisieren, wobei sehr wenig rotbraune Kristalle zurückbleiben, und trocknet über H_2SO_4 oder bei 100° [α]. Die ursprüngliche Mutterlauge ist rotgelb, riecht stark nach Br und hinterläßt beim Verdunsten einen nicht kristallisationsfähigen rotgelben Teer, der stark zu Tränen reizt. — Hellgelbe stark glänzende kurze platte Kristalle. Zll. in h. W. Die Lsg. wird in der Kälte nicht durch Ag-Salze gefällt. $(NH_4)_2S$ fällt braune Flocken, HCl die Verb. RCl_4, sehr überschüssige HNO_3 glänzende Schuppen der unveränderten Verb. [β], H_2SO_4 amorphes $R(SO_4)_2,2H_2O$, Oxalsäure weiße feine Prismen des sauren Oxalats, $(NH_4)_2C_2O_4$ eine amorphe Gallerte, Na_2HPO_4 weiß, amorph, K_2CrO_4 gelb, amorph. Ueberschüssiges NH_3 liefert $[Br(NH_3)_3Pt(NH)_2Pt(NH_3)_3Br](NO_3)_2$. CLEVE. [Als Quelle wird *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, (1868) VII, 17 irrtümlich (ebenfalls bei 2. und 3.) in *ds. Handb.*, *6. Aufl.*, III, 1151 (bzw. 1113 und 1135) angegeben. Die Richtigstellung des Zitats war unmöglich].

	Berechnet	CLEVE. Gefunden (α)	(β)
Pt	40.56	40.75	40.87
Br	16.40	16.71	16.60
N	17.22	17.10	17.50
H	2.87	2.92	2.84

2. *Sulfat.* $R(SO_4)_2,2H_2O$. — Aus der Nitrat-Lsg. durch H_2SO_4. Trocknen über H_2SO_4. — Weißgelber voluminöser Nd. Bei 100° wasserfrei. CLEVE (*a. a. O.*, 20).

3. *Chlorid.* RCl_4. — Durch überschüssige HCl aus dem Nitrat. Trocknen über H_2SO_4 oder bei 100°. — Weißgelbe mkr. Nadeln. CLEVE (*a. a. O.*, 19).

2.	Berechnet	CLEVE. Gefunden
Pt	43.03	42.84
Br	17.39	17.57
SO_3	17.39	16.89
H_2O	3.91	4.06

3.	Berechnet	CLEVE. Gefunden
Pt	47.48	46.76
Br	19.19	19.35
Cl	17.01	17.15

d) Dijodosalze. **$[J(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3J]Y_4 = RY_4$.** — Nach CLEVE *Jododiplatindiamminsalze*, $J_2[8NH_3,Pt_2]Y_4$.

1. *Nitrat.* $R(NO_3)_4$. α) *Wasserfrei.* — Aus β) bei 100°. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, (1868) VII, 7).

	Berechnet	Cleve. Gefunden	
Pt	39.28	37.78	38.20
H	2.32	2.57	2.38
J	24.57	24.98	24.79
N	16.25	15.50	15.80

β) *Mit 3 oder 4 Mol. H_2O.* — $[J(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3J](NO_3)_2$ wird mit mäßig verd. HNO_3 erwärmt, wobei es ohne Gasentwicklung in ein orangerotes Pulver verwandelt wird. Man löst in h. W. und läßt die heiß gesättigte Lsg. erkalten. — Hell orangerote glänzende schiefe kurze Prismen. Bei 100° wasserfrei. Detoniert bei stärkerem Erhitzen unter Entw. von Joddämpfen schwach. Zll. in h. W., wl. in k. mit kräftig gelber Farbe. $AgNO_3$ fällt AgJ erst bei sehr langem Kochen träge und unvollständig. Das Filtrat liefert ein nicht näher untersuchtes jodhaltiges gelbweißes, aus mkr. Bündeln von Nadeln bestehendes, in h. W. ll., in k. wl. Salz. J wirkt nicht merklich, Br sehr heftig ein: es treibt J aus und bildet mindestens drei Verbb., unter ihnen $[Pt(NH_3)_3(NO_3)Br_2]J$ [s. dieses]. NH_3 fällt hellgelbes $[J(NH_3)_3Pt(NH)_2Pt(NH_3)_3J](NO_3)_2,H_2O$. $(NH_4)_2S$ scheidet rotbraune Flocken ab. KJ schlägt RJ_4 nieder. $(NH_4)_2C_2O_4$, Na_2HPO_4 und H_2SO_4 geben gelbe Ndd. von $R(C_2O_4)_2$, $R(HPO_4)_2$ und $R(SO_4)_2$. HCl fällt ohne Gasentwicklung die braune schwere kristallinische Verb. $[Pt(NH_3)_4ClJ]Cl_2$. Metallisches Hg wirkt höchst unbedeutend ein. Cleve.

2. *Sulfat.* $R(SO_4)_2$. — Aus dem Nitrat und verd. H_2SO_4. Trocknen bei 100°. — Chromgelbes voluminöses amorphes Pulver. Fast unl. in W. — Gef. 40.24 % Pt, 16.86 SO_3 (ber. 40.48, 16.36). Cleve (*a. a. O.*, 12).

3. *Jodid.* RJ_4. — Man fällt das Nitrat mit KJ und trocknet über H_2SO_4. — Schwarz. — Gef. 30.8 % Pt, 59.33 J (ber. 30.59, 58.90). Cleve.

4. *Phosphat.* $R(HPO_4)_2$. — Man fällt das Nitrat mit überschüssigem Na_2HPO_4 und trocknet bei 100°. — Feine zusammengeballte Nadeln. — Gef. 40.91 % Pt, 14.02 P_2O_5 (ber. 40.48, 14.52). Cleve.

5. *Oxalat.* $R(C_2O_4)_2$. — Aus dem Nitrat und Ammoniumoxalat. — Chromgelber voluminöser Nd. — Gef. 41.02 % Pt, 2.66 H, 4.96 C (ber. 41.15, 2.49, 4.99). Cleve (*a. a. O.*, 13).

B. Di-x-hexammin-μ-diiminodiplatinisalze.

$$\left[\begin{matrix}X \\ (NH_3)_3\end{matrix} Pt \begin{matrix}NH \\ NH\end{matrix} Pt \begin{matrix}X \\ (NH_3)_3\end{matrix}\right] Y_2.$$

a) Dinitratosalz. *Sulfat.*(?) **$[(NO_3)(NH_3)_3Pt(NH)_2Pt(NH_3)_3(NO_3)]SO_4$**. (?) *Mit Tetramminplatosulfat*, $[Pt(NH_3)_4]SO_4$. — Hat die Formel $\left[(NO_3)Pt\begin{cases}(NH_3)_2.O \\ NH_3.NH\end{cases}\right]_2 SO_2$, $[Pt(NH_3)_4]SO_4$. — Man versetzt Verb. c, 2. mit der ber. Menge $AgNO_3$, filtriert und trocknet über H_2SO_4. — Sternförmig gruppierte Kristalle. O. Carlgren u. P. T. Cleve (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 70); Carlgren (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **47**, (1890) VI). Tetragonale dicke Tafeln. a : c = 1 : 1 0257. o {111}, c {001}, p {100}. (001) : (111) = 55° 25′ 55″, (111) : (1$\bar{1}$1) = 71° 12,25″. Negative Doppelbrechung. [Weitere Angaben und Abbildung im Original.] K. Johansson bei Carlgren u. Cleve (*a. a. O.*, 71). Sll. $BaCl_2$ fällt quantitativ (gef. 14.92 % SO_3, ber. 14.50). Das Filtrat vom $BaSO_4$ gibt mit K_2PtCl_4 so viel $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$, wie sich aus dem gesamten Gehalt der Verb. an Pt ber. läßt. Carlgren u. Cleve.

	Berechnet	CARLGREN u. CLEVE. Gefunden				
Pt	52.88	52.84	52.85			
N	17.76				18.01	17.75
SO_3	14.50		14.93	15.07		

b) Dibromosalz. *Nitrat.* **$[Br(NH_3)_3Pt(NH)_2Pt(NH_3)_3Br](NO_3)_2$.** — Nach CLEVE *Anhydrid von zweibasischem Bromodiplatindiamminnitrat*, $Br_2[6NH_3,Pt](NO_3)_2$, $Pt(NH_2)_2$. — Man gibt zur h. konz. Lsg. von $[Br(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3Br](NO_3)_4,2H_2O$ überschüssiges NH_3, preßt die langsam ausfallende Verb. zwischen Papier ab und trocknet über H_2SO_4. — Hellgelbe schwere mkr. Körner. L. in verd. HNO_3, wahrscheinlich unter Rückbildung der Ausgangs-Verb. — Gef. 48.42 % Pt, 2.56 H, 19.75 Br, 16.99 N (ber. 48.64, 2.70, 19.67, 17.20). P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, (1868) VII, 19 [II]).

c) Dijodosalze. **$[J(NH_3)_3Pt(NH)_2Pt(NH_3)_3J]Y_2 = RY_2$.** 1. *Nitrat.* $R(NO_3)_2,H_2O$. — Nach CLEVE *Anhydrid von zweibasischem Jododiplatindiamminnitrat*, $J_2[6NH_3,Pt](NO_3)_2,Pt(NH_2)_2,H_2O$, nach P. KLASON (*Ber.* 28, (1895) 1483) [s. dessen Theorie, S. 523] *Ammoniakjodimidoplatinanhydroamminnitrat* $(NH_3)_2JNHPtNH_3NO_3$. — 1. Man versetzt die sd. konz. Lsg. von $[Pt(NH_3)_4J_2](NO_3)_2$ mit stark überschüssigem NH_3, wobei die braune Lsg. bedeutend heller wird und die Verb. abscheidet. P. T. CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) V, 90 [I]). Die schwach gelbe, deutlich nach J riechende Mutterlauge setzt beim Eindampfen zunächst glänzende, fast schwarze Doppelpyramiden ab, dann trans-$[Pt(NH_3)_2J_2]$ (gef. 41.12 % Pt, ber. 40.74). Festes $[Pt(NH_3)_4J_2](NO_3)_2$ liefert beim Kochen mit NH_3 umbrafarbene ziemlich große, aus braunen dünnen undeutlich begrenzten Blättern bestehende Kristallwarzen, die nach dem Trocknen über H_2SO_4 36.56 % Pt, 31.63 J, 13.84 N, 2.56 H enthalten (ber. für $2[J(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3J](NO_3)_4,[J(NH_3)_3Pt(NH)_2Pt(NH_3)_3J]J_2,6H_2O$ 36.94, 31.62, 13.95, 2.55). CLEVE (II, 6). — 2. Die gesättigte Lsg. von $[J(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3J](NO_3)_4$ wird beim Uebersättigen mit NH_3 sofort entfärbt und scheidet dann die Verb. ab, die man über H_2SO_4 trocknet. CLEVE (II, 9). — Nach (1) braune oder gelbe schwere kristallinische Fällung von mkr. Oktaedern. CLEVE (I). HNO_3 bildet wieder die Ausgangs-Verb. nach (2) zurück. $AgNO_3$ fällt beim Kochen langsam AgJ und bildet $[(OH)(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3(OH)](NO_3)_4,2H_2O$. Ll. in w. wss. SO_2. Aus der farblosen oder hellgelben Lsg. kristallisieren beim Erkalten weiße farnkrautähnliche Kristallaggregate, mit im Mittel 47.6 % Pt, 6.09 S, 18.73 J, 13.74 N, 2.99 H. Die Mutterlauge hiervon liefert beim Eindunsten SO_2 und wenig gelbe Kristalle. Bei stärkerer Konz. gehen Joddämpfe fort, und es hinterbleibt ein schwarzer Rückstand. CLEVE (II, 21).

	Berechnet	CLEVE. Gefunden										
					(1)					(2)		
Pt	42.75	41.65	41.06		41.72				42.83			
H	2.59			2.45				2.45				2.69
J	27.44	28.58	28.66		28.74					27.27		
N	15.12					14.78	15.05				15.39	

2. *Sulfat. Mit Tetramminplatosulfat.* $RSO_4,[Pt(NH_3)_4]SO_4$. — Hat die Formel $\left[J.Pt\left\{\begin{matrix}(NH_3)_2.O\\NH_3.NH\end{matrix}\right.\right]_2SO_2,[Pt(NH_3)_4]SO_4$. — Man trägt $R(NO_3)_2,H_2O$ allmählich in eine sd. Lsg. von SO_2 ein, wobei unter Entw. von Gas eine farblose Lsg. entsteht, und läßt fraktioniert auskristallisieren. — Farblose oder schwach gelbliche sternförmig angeordnete undeutlich ausgebildete Kristalle. Swl. auch in sd. W. $BaCl_2$ fällt die Lsg. quantitativ (gef. 4.86 % S, ber. 5.41). L. in 3 %ig. H_2O_2. Aus der gelblichen Lsg. setzen sich nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade $[Pt(NH_3)_4(OH)J]SO_4,H_2O$ und Hydroxyloplatindiaminsulfat $[Pt(NH_3)_4(OH)_2]SO_4,4H_2O$ ab. Verd. HCl löst bei gelinder Wärme

leicht. Die Lsg. setzt bei langsamem Verdunsten farblose Nadeln von $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ und braune Kristalle von $[Pt(NH_3)_4ClJ]Cl_2$ ab. $AgNO_3$ in ber. Menge liefert AgJ und $[(NO_3)(NH_3)_3Pt(NH)_2Pt(NH_3)_3(NO_3)SO_4]$, $[Pt(NH_3)_4]SO_4$. CARLGREN u. CLEVE (*a. a. O.*, 67); CARLGREN.

	Berechnet	Carlgren u. Cleve. Gefunden			
Pt	47.49	47.89	47.93		
J	20.61	20.45	20.65		
N	13.67				13.80
S	5.21			5.41	

3. *Jodid.* RJ_2,H_2O. — Nach CLEVE *Diplatindiamminanhydrojodid*, $6NH_3,PtJ_4,Pt(NH_2)_2,H_2O$. — Man kocht $[Pt(NH_3)_4J_2]J_2$ mit NH_3, wäscht mit NH_3 und trocknet zwischen Papier und über H_2SO_4. — Chromgelbe mkr. rhombische Tafeln. HNO_3 bildet $[Pt(NH_3)_4(NO_2)J](NO_3)_2$. $AgNO_3$ scheidet beim Erwärmen AgJ ab; aus der heiß filtrierten Fl. kristallisieren beim Erkalten farblose kleine nicht näher untersuchte Nadeln. CLEVE (*Acta Upsal.* **6**, (1866) V, 50; *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **7**, (1868) VII, 4; **10**, (1872) IX, 14).

	Berechnet	Cleve. Gefunden							
Pt	37.60	37.29	37.38			37.10			
N	10.60						10.52	10.73	
J	48.11	48.42		48.47		47.99			
H	2.27				2.16				2.07

III. Platiake unbekannter Natur.

A. Typus $Pt_2A_7X_6$. **$Pt_2(NH_3)_7(OH)_2(HCO_3)_4$.** — Hat die Formel

$$\begin{matrix}(OH)\\(OH)\end{matrix}\left(\begin{matrix}Pt^{IV}\\Pt^{IV}\end{matrix}\right)\begin{matrix}((NH_3)_2.O.CO.OH)_3\\(NH_3.O.CO.OH)\end{matrix}.$$

— Man elektrolysiert $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. mit Platinelektroden durch Wechselstrom, ohne abzukühlen, wobei die Temp. von 18° auf 40° bis 50° steigt, mehrere Stunden hindurch, läßt erkalten, filtriert und krist. aus wenig W. um. — Farblose schön ausgebildete, fast ½ cm lange stark lichtbrechende Säulen. Verliert bei 110° unmerklich an Gew.; zers. sich bei stärkerem Erhitzen ziemlich leicht, indem es sich zuerst braun färbt und dann unter Entw. von W.- und NH_3-Dämpfen unter Feuererscheinung verbrennt, während Pt in glänzenden Metamorphosen zurückbleibt. Ll. in W. HNO_3 gibt in der Kälte einen farblosen Nd. von langen rechteckigen Täfelchen, der sich beim Erwärmen sofort, sonst erst nach längerer Zeit in blaue Oktaeder von $[Pt(NH_3)_4(NO_2)_2](NO_3)_2$ verwandelt. Der farblose Nd. ist ll. in W. und daraus umkristallisierbar. Er enthält 50.63 % Pt, 0.63 C, 3.71 H, 22.57 N und ist unrein. Die Zahlen führen zu keiner annehmbaren Formel. B. GERDES (*Ueber die bei Elektrolyse des carbaminsauren und kohlensauren Ammons mit Wechselströmen und Platin-*

elektroden entstehenden Platinbasen, Dissert., Leipzig 1882; *J. prakt. Chem.* [2] **26**, (1882) 269).

	Berechnet	Gerdes. Gefunden			
Pt	49.94	49.81			
N	12.36				12.25
H	3.40		3.88	3.82	
C	6.06		6.37	6.35	

B. Typus PtA_3X_3. $Pt(NH_3)_3Cl_3$. — Ist ein Gemenge oder eine Verb. von je 1 Mol. cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ und $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ oder höchst wahrscheinlich nach dem Verhalten gegen $AgNO_3$ [s. unten] eine Diplatini-Verb. der Formel $Cl_3Pt^{VI}{}_2\{(NH_3.NH_3.Cl)_3\}$. — Man erhitzt $Pt(NH_3)_4Cl_2,NO,HCl$ [s. L, a, β), S. 751] auf die Temp. des sd. Naphtalins, bis das Prod. nach dem Lösen in NaOH mit HCl keinen grünen Nd. gibt. — Hell graugelb. Augenscheinlich rein. W. greift in der Kälte nicht an, beim Kochen leicht. Nach dem Kochen mit W., Filtrieren der warmen Fl. und Abdunsten erhält man einen gelben Nd. von reinem cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (gef. 62.94, 64.44 u. 64.81 % Pt, 22.57, 20.24 u. 23.32 Cl, 10.04 N; ber. 65.00, 23.67, 9.33) und ein Filtrat, aus dem HCl gelblichweißes $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ (gef. 49.84 % Pt, 32.50 Cl; ber. 48.10, 35.06) abscheidet. $AgNO_3$ fällt bei kurzer Behandlung nur die Hälfte des Cl (gef. 14.71 %). E. Koefoed (*Om nogle Nitroso-Platinammoniakforbindelser, Dissert., Kopenhagen* **1894**, 28).

	Berechnet	Koefoed. Gefunden	
Pt	55.32	54.09	55.98
N	11.91	12.72	13.24
Cl	30.21	29.92	28.34

C. Typus $Pt_2A_4X_2$. a) **$Pt_2(NH_3)_4X_2 = MX_2$.** 1. *Allgemeines.* — Nach P. T. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) IX, 54) [mit 2 At. H weniger] *Anhydrodiplatosemidiamminsalze*, $[2NH_3,Pt]X_2,Pt(NH_2)_2$, nach Blomstrand (*Ber.* **4**, (1871) 678) mit der obigen Formel, wogegen nach Cleve spricht, daß $M(OH)_2,H_2O$ mit HCl cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ liefert, und zwar ohne Entw. von H und ohne reduzierend zu wirken, daß bei B. des Hydroxyds keine Oxydation oder Entw. von O eintritt, und daß das Hydroxyd mit Königswasser ein Chlorid liefert, das 4 und nicht 6 Cl-At. enthält. Die letztere Rk. läßt sich jedoch nach S. M. Jörgensen (*ds. Handb., 6. Aufl.*, III, 1091) sehr leicht auch mit Blomstrand's Ansicht vereinigen.

2. *Hydroxyd.* $M(OH)_2,H_2O$. — Nach Cleve *Diplatosemidiamminanhydrohydrat.* — Cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ wird beim Kochen mit starker NaOH ohne Entw. von NH_3 zu der Verb., die bei 100° getrocknet wird. — Schmutzig weißes Pulver, anscheinend Pseudomorphosen nach cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Explodiert bei über 100° ziemlich heftig. Unl. in W.; Waschen damit färbt schmutzig braun. HCl verwandelt in ein schmutzig gelbes Gemenge von cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ und MCl_2. HNO_3 und H_2SO_4 liefern $M(NO_3)_2$ und MSO_4. Königswasser bildet $Pt_2(NH_3)_4Cl_4,H_2O$ [s. unter D., S. 749]. Cleve (*a. a. O.*, 53).

3. *Nitrat.* $M(NO_3)_2$. — Entsprechend MSO_4. — Schwarz, amorph. Explodiert stark beim Erhitzen. Cleve (*a. a. O.*, 57).

2.	Berechnet	Cleve. Gefunden
Pt	77.04	76.11
N	10.90	10.20

3.	Berechnet	Cleve. Gefunden
Pt	67.35	68.99
N	14.43	13.22

2. enthielt außerdem 1.43 % Cl, die wahrscheinlich von unzers. cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ herrührten. Cleve.

4. *Sulfat.* MSO_4. — Man gibt verd. H_2SO_4 zu $M(OH)_2,H_2O$, wäscht mit wenig W., preßt ab und trocknet bei 100°. — Schwarzes amorphes Pulver. CLEVE.

	Berechnet	CLEVE. Gefunden	
Pt	70.96	69.95	70.77
S	5.74	5.63	5.55

5. *Chlorid.* MCl_2. — Enthält wohl 1 Mol. H_2O. CLEVE (*a. a. O.*, 56). Ist [s. die Theorie Klasons auf S. 523] *Ammoniakplatoanhydroamminchlorür*, $NH_3PtNH_3Cl{>}O{<}NH_3PtNH_3Cl$. P. KLASON (*Ber.* 28, (1895) 1483). — HCl färbt $M(OH)_2,H_2O$ zuerst schwarz und bildet dann einen schmutzig gelben Körper von wechselnder Zus., der beim Kochen mit W., das etwas cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ auszieht, die Verb. hinterläßt. Trocknen bei 100°. CLEVE. — 2. Neutralisiert man das bei Darst. von $M(OH)_2,H_2O$ erhaltene gelbe alkal. Filtrat mit HCl und entzieht dem schmutzig gelben Nd. durch viel sd. W. einen Gehalt an cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, so hinterbleibt die Verb. als Rückstand. Trocknen bei 100°. CLEVE. — 3. Erwärmt man zur Darst. von $(NH_3)_2Pt(Cl_2NH_4)_2$ ber. Mengen von H_2PtCl_4 (dargestellt aus $BaPtCl_4$ und H_2SO_4) in 0.2 n.-Lsg. mit NH_3, so scheidet sich zunächst die Verb. als grünlichschwarzer Nd. aus, den man durch Auskochen mit W. von einer geringen Menge gelber Beimengungen reinigt. Ausbeute 33% des Ausgangsmaterials. Außerdem erhält man Büschel hellgelber zugespitzter Nadeln von cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ [s. 538] (20% des Ausgangsmaterials) und aus der Lsg. beim Eindampfen noch weitere 45% des Ausgangsmaterials in Gestalt von NH_4Cl, cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ und vielleicht etwas $[Pt(NH_3)_4][Pt(NH_3)Cl_3]_2$, da sich beim Versetzen des Filtrats vor dem Eindampfen mit $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ ein gelber Nd. der Zus. $Pt(NH_3)_2Cl_2$ (gef. 65.0% Pt, ber. 64.9) abscheidet, der nach dem Auswaschen mit $BaPtCl_4$ grünes $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ liefert. H. u. A. EULER (*Ber.* 37, (1904) 2393). — Schwarzes amorphes, CLEVE, tief schwarzes äußerst fein verteiltes Pulver. EULER. HCl löst leicht zu einer gelben Fl., EULER, und zers. dabei unter B. von cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. CLEVE.

	Berechnet	CLEVE. Gefunden nach (1)	(2)
Pt	74.30	73.69	72.99
N	10.51		9.34
Cl	13.31	14.29	14.09

b) **$Pt_2(CO)_2(C_5H_5N)_2X_2 = MX_2$.** 1. *Chlorid.* MCl_2. α) *Allein.* — Hat die Formel $COPtCl,C_5H_5NCOPtCl,C_5H_5N$, *Dipyridinkohlenoxydplatinchlorür.* — Bildet sich, wenn man zur farblosen Lsg. von $[Pt(C_5H_5N)(CO)Cl_2]$ in überschüssiger wss. Pyridin-Lsg. vorsichtig HCl gibt. Zers. sich aber unter diesen Umständen wieder schnell. Besser wendet man eine Lsg. des Pyridins in überschüssiger Essigsäure an: $3[Pt(CO)(C_5H_5N)Cl_2] + 3C_5H_5N + H_2O = 2COPtCl,C_5H_5N + [Pt(C_5H_5N)_2Cl_2] + CO_2 + 2C_5H_5N.HCl$. — Zur Darst. fügt man die Lsg. von Pyridin in 2 Vol. 94%ig. A. vorsichtig zu nicht zu sehr konz. HCl-Lsg. von $[Pt(CO)Cl_2]_2$, löst das zunächst ausfallende $[Pt(C_5H_5N)(CO)Cl_2]$ durch kräftiges Umschütteln wieder, fügt weiter Pyridin hinzu, bis die Farbe der anfangs goldgelben Lsg. in Hellgelb übergegangen ist, kühlt währenddessen durch k. W., trennt den hellgelben kristallinischen Nd., der sich, falls man keinen unnötigen Ueberschuß an Pyridin zugefügt hat, unter Gasentwicklung abscheidet, wenn er sich nicht mehr vermehrt, schnell von der Fl. und wäscht mit A. Dieser unreine Nd. der Verb. ist sehr leicht zersetzlich. Er enthält geringe Mengen von $[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$. Zur Reinigung krist. man aus A. um, wobei infolge der nötigen Erwärmung stets teilweise Zers. eintritt, weshalb man die Lsg. in A. filtriert und dann erkalten läßt, zweckmäßig unter Reiben der Gefäßwände mit

einem Glasstabe. — Gelbgrüne nadelförmige kleine Kristalle. Ueber 60° sehr leicht zers. Wenig Feuchtigkeit zers. Reichlich l. in A. und Methylalkohol, namentlich beim Erwärmen; auch in Chloroform und Bzl.; durch diese beim Erwärmen Schwarzfärbung infolge Zers. Kaum l. in Ae., Petroläther und CS_2. Bei der Zers. durch Eindampfen mit NH_3 auf dem Wasserbade, verpufft, wenn der Rückstand fast trocken ist, das Pt unter teilweisem Erglühen plötzlich. Hat basische Eigenschaften. L. in k. konz. HCl. Ein Chlorhydrat läßt sich jedoch aus der Lsg. nicht gewinnen. Vielmehr scheidet sich aus ihr schon bei gewöhnlicher Temp., schneller beim Kochen, Pt ab, und es krist. $[Pt(CO)Cl_3]H.C_5H_5N$ [S. 657]. F. Foerster (*Ber.* 24, (1891) 3753, 3758).

			Foerster.			
2Pt	389.6	57.76			57.61	57.31
2O	32	4.74				
12C	144	21.35	21.60			
10H	10	1.48	1.65			
2N	28	4.15		4.35		
2Cl	71	10.52			10.54	10.83
$Pt_2(CO)_2(C_5H_5N)_2Cl_2$	684.6	100.00				

β) *Mit Dichlorodipyridinplatin.* $MCl_2,2[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$. — Hat die Formel $COPtCl,C_5H_5N,PtCl_2,2C_5H_5N$. — Man verdampft die Mutterlauge von rohem mit $[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ verunreinigtem MCl_2 langsam an einem kühlen Ort, reinigt das ausfallende Prod. durch Lösen in einer viel größeren Menge von h. konz. HCl und Zusatz von W. zur Lsg., filtriert, wäscht mit HCl und trocknet bei 100°. — Gelbgrüne glänzende Kriställchen. Bis 100° beständig; bei höherer Temp. unter Schwarzfärbung zers. W. spaltet beim Kochen in die beiden Bestandteile, indem sich MCl_2 unter Schwärzung zers., und $[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ in Lsg. geht. L. in h. HCl ohne Veränderung. Foerster (*a. a. O.*, 3755).

			Foerster.			
2Pt	389.6	51.19				50.93
O	16	2.10				
16C	192	25.23	25.11			
15H	15	1.97	2.12			
3N	42	5.52		5.65		
3Cl	106.5	13.99			13.66	
$Pt_2(CO)_2(C_5H_5N)_2Cl_2,2[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$	761.1	100.00				

2. *Bromid.* MBr_2. — Hat die Formel $(COPtBr)_2,(C_5H_5N)_2$, *Dipyridinkohlenoxydplatinbromür.* — Man löst $[Pt(C_5H_5N)(CO)Br_2]$ in alkoh. Pyridin unter Erwärmen, fügt, falls die Lsg. noch nicht hellgelb ist, vorsichtig noch etwas Pyridin (bei zu viel Pyridin erfolgt leicht teilweise Zers.) zu, löst den reichlichen hellgelben kristallinischen Nd., der sich unter lebhafter Entw. von CO_2 abscheidet, zur Reinigung in w. Chloroform, verdunstet die Lsg. und trocknet in der Leere. — Große Tafeln und Prismen, anscheinend des triklinen Systems. Bei 60° bis 70° zers. Ebenso durch W. Wl. oder unl. in den gebräuchlichen Mitteln; reichlich l. nur in Chloroform. Allmählich l. in k. konz. HBr unter Zers. Aus der Lsg. scheiden sich bald, zumal beim Erwärmen, reichliche Mengen von Pt ab, während aus dem Filtrat die Verb. $[Pt(CO)Br_3]H.C_5H_5N$ [S. 658] krist. Foerster (*a. a. O.*, 3760).

			Foerster.			
2Pt	389.6	51.02				50.89
12C	144	18.85	19.07			
2O	32	4.20				
10H	10	1.31	1.63			
2N	28	3.67		3.68		
2Br	160	20.95			21.18	
MBr_2	763.6	100.00				

D. Typus $Pt_2A_4X_4$. $Pt_2(NH_3)_4Cl_4,H_2O$. — Nach Cleve (mit 2 At. H weniger) *Diplatinsemidiamminanhydrochlorid*, $Cl_4[2NH_3,Pt_2](NH_2)_2,H_2O$. Die erste Formel in Analogie mit dem Typus $Pt_2(NH_3)_4X_2$ [S. 746]. — Man erhitzt $Pt_2(NH_3)_4(OH)_2,H_2O$ mit Königswasser, kocht das unter heftiger Entw. von roten Dämpfen gebildete gelbe amorphe Pulver (mit 58.29 bis 60% Pt, 27.41 bis 27.88 Cl) mit W. aus, wobei wahrscheinlich cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ ausgezogen wird (vgl. $Pt_2(NH_3)_4Cl_2$), und trocknet bei 100°. — HCl greift ähnlich wie $Pt_2(NH_3)_4Cl_2$ an unter B. eines Prod. mit 61.51% Pt und 26.67 Cl. — Gef. 63.96% Pt, 22.84 Cl (ber. 63.67, 22.82). P. T. Cleve (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) IX, 56).

E. Typus $Pt_4A_8X_9$. $Pt_4(NH_3)_8J_9$. — Nach Cleve $16NH_3,7PtJ_2,PtJ_4$. — Man kocht $Pt_2(NH_3)_4J_5$ mit NaOH und behandelt das gelbe Pulver [α] oder die alkal. Fl. [β] mit HJ. — Schwarzes amorphes Pulver. Cleve (*a. a. O.*, 34).

	Berechnet	Cleve. Gefunden (α)	(β)
Pt	38.24	38.44	37.58
J	55.19	54.60	55.62

F. Typus $Pt_2A_4X_5$. $Pt_2(NH_3)_4J_5$. — Nach Cleve $8NH_3,3PtJ_2,PtJ_4$. — Man kocht $Pt_2(NH_3)_4J_6$ kurze Zeit mit HJ, stellt 12 Stunden mit überschüssiger Säure hin und behandelt das schwarze Pulver nochmals mit HJ. — HJ entzieht unter Gelbfärbung Pt (gef. 30.7%). Das Filtrat liefert mit HJ ein schwarzes amorphes Pulver mit 35.97% Pt und 57.17 J bzw. mit 32.61% Pt. — Gef. 36.02% Pt, 57.7 J (ber. 36.02, 57.79). Cleve.

G. Typus $Pt_2A_4X_6$. — [Ohne damit etwas Bestimmtes über die Konstitution dieser Verbb. sagen zu wollen, sei darauf hingewiesen, daß ihre allgemeine Formel auf Tetramminplatinisalze des Typus $[PtA_4X_2]PtX_4$ paßt. L.]

a) **$Pt_2(NH_3)_4J_6$.** — Nach Cleve *Diplatinamminjodid*, $4NH_3,Pt_2J_6$. — Man behandelt das gelbe 63.92% Pt enthaltende Prod., das durch Kochen von trans-$[Pt(NH_3)_2J_4]$ mit KOH entsteht, mit HJ. — Schwarzes amorphes Pulver. — Gef. 32.69% Pt, 61.64 J (ber. 32.29, 62.12). Cleve.

b) **$Pt_2(NH_3)_2(C_2H_5NH_2)_2Br_6$.** — Nach Jörgensen *Diplatinaethylaminamminbromid*, $Br_2(Pt_2(C_2H_5NH_2)_2(NH_3)_2)Br_4$. — Durch wiederholtes Eindampfen und Verd. der bei der Darst. von $[Pt(NH_3)(C_2H_5NH_2)Br_2]$ [S. 617] erhaltenen Mutterlauge oder einfach der Lsg. von cis-$[Pt(NH_3)_2(C_2H_5NH_2)_2]Cl_2,{}^1/_2H_2O$ in verd. HBr bei möglichstem Luftzutritt. — Rotbraune, u. Mk. gewöhnlich rhomboidale Tafeln von etwa 81°. Stark dichroitisch, parallel der langen Diagonale orangefarbig, senkrecht dazu tief rot. Unl. in k. W., etwas l. in A. — Gef. 39.41% Pt, 47.75 Br (ber. 39.24, 48.30). S. M. Jörgensen (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 526).

c) **$Pt_2(NH_3)_2(C_5H_5N)_2Cl_6$.** — Nach Jörgensen *Diplatinpyridinamminchlorid*, $Cl_2(Pt_2(C_5H_5N)_2(NH_3)_2)Cl_4$. — Man verdampft die mit starker HCl versetzte Lsg. von

cis-$[Pt(NH_3)_2(C_5H_5N)_2]Cl_2$ oder die Mutterlauge von $[Pt(NH_3)(C_5H_5N)Cl_2]$ unter reichlichem Zutritt von Luft mehrmals mit HCl und trocknet an der Luft und bei 100°. — Dunkelbraune stark dichroitische Prismen, parallel der langen Diagonale braungelb bis blaßgelb, senkrecht dazu undurchsichtig bis blutrot, je nach der Dicke. Fast unl. in W. und h. verd. HCl. JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 511).

	Berechnet		JÖRGENSEN. Gefunden	
Pt	390	49.06	49.24	49.12
Cl	213	26.79	26.17	26.34

H. Typus $Pt_2A_3X_4$. — [Die Verbb. dieses Typus würden auf die Formel [PtAX]X, PtX_2 passen. L.]

a) **$2PtCl_2,3CO$.** *Platochlorid-Kohlenoxyd.* — Nach SCHÜTZENBERGER *Sesquicarbonylchloroplatinit.* — 1. Man zieht das bei der Darst. von $[Pt(CO)Cl_2]_2$ [S. 636] erhaltene Rohprodukt, das im wesentlichen die Verb. enthält, mit sd. CCl_4 aus, läßt kristallisieren und entfernt in trocknem CO_2 bei 50° anhängendes CCl_4. — 2. Man erhitzt $[Pt(CO)Cl_2]_2$ oder $[Pt(CO)_2Cl_2]$ [S. 564] in trocknem CO auf 250°. — Orangegelbe feine Nadeln. Schm. bei 130°; geht bei 250° unter Abgabe von CO in $[Pt(CO)Cl_2]_2$ über. In einer CO-Atm. weit beständiger. W. und A. zers. unter Abscheidung von Pt, vielleicht nach $2PtCl_2,3CO + 2H_2O = 4HCl + 2Pt + CO + 2CO_2$. — Gef. nach (1) 63.6% Pt, 22.9 Cl, 5.3 C (ber. 63.79, 22.87, 5.72). P. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **70**, (1870) 1134; *Bull. soc. chim.* [2] **14**, (1870) 17; *Ann. Chim. Phys.* [4] **21**, (1870) 350; *J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 144). S. a. FERREIRA DA SILVA (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 835).

b) **$2PtCl_2,3C_3H_6S_3$.** *Platochlorid-Trithioformaldehyd.* — Aus HCl-Lsg. von $PtCl_2$ und alkoh. von Trithioformaldehyd. — Blaßgelber Nd. A. W. HOFMANN (*Ber.* **3**, (1870) 587). [Analysen fehlen.]

J. Typus $Pt_2A_3X_8$. $2PtS_2,3(C_3H_5)_2S$. — Aus $[Pt((C_3H_5)_2S)S_2]$ bei 160°. Gew.-Verlust 9.55% (ber. 10.16). TH. WERTHEIM (*Ann.* **51**, (1844) 302).

K. Typus Pt_2AX_{10}. a) **$(OH)_5Pt(NH_3)Pt(OH)_5$.** — Man erwärmt gelinde $H_2Pt(OH)_4Cl_2$-Lsg. mit überschüssigem NH_3, filtriert, wäscht lange mit sd. W. bis zur völligen Entfernung des NH_3 und trocknet bei 100° und über H_2SO_4. — Braune amorphe M. von muschliger Struktur. Wird bei schwachem Erhitzen schwarz und detoniert dann ziemlich lebhaft unter B. von Pt, N, H_2O-Dampf und O. Wird beim Erhitzen auf 125° dunkler (unter einem Gew.-Verlust von 2.68% = 1/2 Mol. H_2O), bei 180° schwarz (6.19% Verlust = 1 Mol. H_2O), und verliert dann weiter an Gew.: bei 200° 11.69% = 2 Mol. H_2O, bei 220° 18.47% = 3 Mol. H_2O. Alle diese Prodd. sind noch l. in HCl, nach dem Erhitzen über 250° aber (beginnende Zers.) selbst in konz. nicht mehr völlig (es bleibt ein Rückstand von Pt). Zieht aus der Luft Feuchtigkeit an. Dann setzt sich die M. in Bewegung und wird öfter sogar aus dem Uhrglas hinausgeschleudert. H_2O_2 wird k. langsam zers. Sd. verd. KOH-Lsg. verändert nicht. Schm. KOH spaltet NH_3 ab und läßt Pt im Rückstand. — Gef. 2.944% NH_3, 67.57 Pt (ber. 2.948, 67.572). J. JACOBSEN (*Compt. rend.* **149**, (1909) 575).

b) **$(OH)_5Pt(C_5H_5N)Pt(OH)_5$.** — Man läßt Pyridin auf $H_2Pt(OH)_4Cl_2$-Lsg. wirken, filtriert und trocknet. — Braunes Pulver. Wird beim Erhitzen schwarz und detoniert dann unter Funkensprühen mit Hinterlassung von Platinschwamm und Ruß. Bei 125° bis 135° dunkelbraun, bei 190° schwarz-

braun (fast schwarz), bei 220° bis 250° schwarz unter jeweiligem Verlust von $^1/_2$, 2 und $2^1/_2$ Mol. H_2O. Zeigt an feuchter Luft dieselben Bewegungserscheinungen wie a), schwächer. — Gef. 8.893 % C, 60.45 Pt, 2.188 H (ber. 9.397, 61.01, 2.349). JACOBSEN (*a. a. O.*, 576).

L. Nitrosoverbindungen von Koefoed. a) Ammoniakverbindungen. a¹) *Nitrosoplatodiamminverbindungen.* **$Pt(NH_3)_4X_2,NO,HY$.** *α) Nitrat von Nitroso-Platodiamminnitrat.* $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2,NO.HNO_3$. — Diese Formel [Konstitution s. bei *β*)] hat die Verb. $[Pt(NH_3)_4(NO_2)_2](NO_3)_2$ [S. 664]. E. KOEFOED (*Om nogle Nitroso-Platinammoniakforbindelser, Dissert., Kopenhagen*, **1894**, 35).

β) Chlorid von Nitroso-Platodiamminchlorid. $Pt(NH_3)_4Cl_2,NO,HCl$. — Hat die Formel $2(NH_3)_4PtCl_2.N_2O_3.2HCl$, E. A. HADOW (*J. Chem. Soc.* [2] **4**, 345; *J. B.* **1866**, 274), $Cl_2.[4NH_3,Pt].NO_2.Cl$, S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb., 6. Aufl.*, III, 1153), bei der im Anfang angegebenen Zus. die Konstitutionsformeln

```
     H   Cl                                  H    Cl
     |   |                                   |    |
O=N—Pt (NH3.NH3.Cl)2                      /N——Pt (NH3.NH3.Cl)2
     |                         oder    O<  |  >O
O=N—Pt (NH3.NH3.Cl)2                      \N——Pt (NH3.NH3.Cl)2,
     |   |                                   |    |
     H   Cl                                  H    Cl
```

von denen die erstere die wahrscheinlichere ist und das gesamte chemische Verhalten der Verb. [s. unten] erklärt. KOEFOED (*Dissert.*, 33). — 1. Man leitet N_2O_3 in eine mit HCl stark angesäuerte Lsg. von $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, läßt den grünen Nd. auf Asbest abtropfen, wäscht ihn mit verd. HCl und trocknet bei 100°. HADOW. — 2. Man löst 1 T. K_2PtCl_4 in überschüssigem NH_3, dampft zur Trockne, löst in ungefähr 20 T. 5- bis 10 %ig. HCl, filtriert, gibt 1 T. $NaNO_2$ hinzu, filtriert, wäscht mit schwacher HCl und mit A., trocknet an der Luft und erhitzt auf 100°, bis das Prod. nicht mehr nach HCl riecht. KOEFOED (*Dissert.*, 17). — 3. Man gibt zu HCl-Lsg. von $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ die dunkelbraune Fl., die man beim Einleiten von NO in eine Lsg. von $FeSO_4$ erhält, schüttelt und filtriert von der grünen Verb. ab. KOEFOED (*Dissert.*, 20). — 4. Man leitet (so nur sehr langsam darstellbar) NO durch HCl-Lsg. von $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. KOEFOED (*Dissert.*, 21). — 5. Man rührt *α*) mit etwas NaCl und verd. HCl an, läßt das sogleich grün gewordene Gemisch einige Tage stehen und wäscht mit verd. HCl und Alkohol. KOEFOED (*Dissert.*, 39).

Grün, HADOW, malachitgrün, u. Mk. sehr fein kristallinisch. Deutlichere Kristalle, u. Mk. anscheinend reguläre Oktaeder, erhält man, wenn man das Salz mit W. anrührt, von dem ungel. Rest schnell abfiltriert und die wss. Lsg. mit HCl fällt. KOEFOED. — Bei 100° unverändert; beim Sdp. des Anilins langsam, bei 200° und darüber schnell (doch sehr verschieden schnell bei verschiedenen gleichartig dargestellten und behandelten Proben) in ein helles graugelbes Prod. übergeführt, dessen Lsg. in NaOH mit HCl keinen grünen Nd. von $Pt(NH_3)_3Cl_3$ [s. dieses, S. 746] liefert. KOEFOED (*Dissert.*, 28). — Schwerer l. in W. als *α*) zu einer grünen Lsg., die stark nach N_2O_3 riecht und dieses beim Erhitzen abgibt, bis eine stark saure Lsg. von $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ hinterbleibt. HADOW. Diese Zers. erscheint kaum richtig. JÖRGENSEN. Wl. in W. Die Lsg. zers. sich schnell. Kocht man mit W., bis der Geruch nach N-Oxyden verschwunden ist, so erhält man $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ (gef. 48.40 % Pt, ber. 48.10) und aus dem Filtrat davon grünes $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$. Bei Einw. von k. W. bildet sich aus der Lsg. durch HCl ausfällbares a²). KOEFOED (*Dissert.*, 24). — Alkalihydroxyde zers. unter schwacher Entw. von N (gef. 2.24, 2.40 u. 1.91 %). Auf 1 Mol. des Salzes werden dabei 1.8 Mol. NaOH verbraucht. Aus der gelben alkal. Lsg. fällt A. einen reichlichen beim Stehen sich noch vermehrenden kri-

stallinischen Nd., der größtenteils $[Pt(NH_3)_4]Cl_2H_2O$ ist (gef. nach dem Umkristallisieren aus W. 55.77 % Pt, 20.27 Cl, 4.84 H_2O; ber. 55.40, 20.17, 5.11) und wenig eines in W. unl. Prod. der Zus. $Cl_2Pt_2(NH_3)_7Cl_4$ (gef. nach Lösen in NaOH, Fällen mit HCl und Trocknen an der Luft 54.82 % Pt, 28.00 Cl, 13.72 N; ber. 54.02, 29.52, 13.57) enthält. Aus der alkal. Lsg. wird die Verb. durch HCl unverändert gefällt (gef. 48.58 % Pt, 25.09 Cl). Koefoed (*Dissert.*, 21). — Cl verändert bei mehrstündigem Durchleiten durch eine Aufschwemmung in starker HCl nicht. L. in k. konz. H_2SO_4 unter Entw. von HCl, aber nicht von N oder N-Oxyden, zu einer je nach der Menge der H_2SO_4 grünen oder blauen Fl. Starke HCl greift selbst beim Kochen nicht an. Koefoed (*Dissert.*, 17). Verrühren mit konz. KJ-Lsg. schwärzt augenblicklich unter starker Entw. von N und N-Oxyden und führt in $[Pt(NH_3)_4J_2]J_2,[Pt(NH_3)_4(OH)J]J_2$ [s. 677] über. Aus dem Filtrat, das kein freies J enthält, scheidet sich beim Abkühlen bisweilen $[Pt(NH_3)_4]J_2$ in farblosen fettglänzenden Kristallen ab. Koefoed (*Dissert.*, 26).

			Hadow.		Koefoed.	
			(1)	(2)	(3)	(5)
Pt	195	48.69	48.8	48.65	48.95	48.20
5N	70	17.48		17.53		
O	16	3.99				
13H	13	3.25		3.24		
3Cl	106.5	26.59	26.07	26.33	28.64	26.33
$Pt(NH_3)_4Cl_2,NO,HCl$	400.5	100.00				

Enthält 7.51 % absorbierbaren Sauerstoff. Hadow. Da diese Best. durch Titration der wss. Lsg., in der das Salz [s. oben] zers. ist, ausgeführt wurde, ist sie nicht richtig. Koefoed (*Dissert.*, 17).

γ) *Sulfatchlorid von Nitroso-Platodiamminsulfatchlorid* (?). — Ein mit β) gleichartig zusammengesetztes Salz, in dem nur ein geringer und veränderlicher Teil HCl durch H_2SO_4 ersetzt ist, erhält man, wenn man $NaNO_2$ zu $[Pt(NH_3)_4]SO_4$ in schwefelsaurer Lsg. gibt und mit HCl fällt. — Gef. 47.91 u. 48.18 % Pt, 0.95 u. 1.73 SO_3, 25.11 Chlor. Koefoed (*Dissert.*, 40).

a²) *Produkt von fraglicher Konstitution.* **$Cl_2[Pt(NH_3)_4Cl_2]_2NO,HCl$.** — Man rührt 5 g a¹, β) mit etwa 100 ccm k. W. an, filtriert, wiederholt diese Behandlung, bis sämtliches a¹, β) gel. ist (Verbrauch etwa 1 l W.), säuert die vereinigten Fll. stark mit HCl an, wäscht mit A. und trocknet an der Luft. — Gelbgrüner Nd., u. Mk. rein und oktaedrisch. Koefoed (*Dissert.*, 25).

	Berechnet	Koefoed. Gefunden	
Pt	48.44	48.52	48.52
N	15.64	15.72	15.75
Cl	30.85	28.88	30.01

a³) *Nitroso-Platosamminverbindungen.* [*Trans-Verbindungen.*] α) *Chlorid von Nitroso-Platosamminchloronitrit.* **$Pt(NH_3)_2(NO_2)Cl,NO,HCl,0.75H_2O$.** — Hat die Konstitution

$$\begin{array}{l} \quad\ \ \mathrm{H}\quad \mathrm{Cl} \\ \mathrm{O{=}\dot{N}{-}\dot{P}t}\begin{cases}\mathrm{NH_3.Cl}\\ \mathrm{NH_3.NO_2}\end{cases} \\ \quad\ \ | \\ \mathrm{O{=}\dot{N}{-}Pt}\begin{cases}\mathrm{NH_3.NO_2}\\ \mathrm{NH_3.Cl}\end{cases} \\ \quad\ \ \mathrm{H}\quad \mathrm{Cl} \end{array} \quad 1.5H_2O.$$

— Man erwärmt aus 10 g K_2PtCl_4 erhaltenes trans-$[Pt(NH_3)_4Cl_2]$ mit 100 ccm W. und 10 g $NaNO_2$ auf dem Wasserbade, gibt, wenn die Umbildung in das weiße $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ vollendet ist, noch 1 g $NaNO_2$ hinzu, gießt das Gemenge in w. 30 %ige HCl, wäscht mit W. und trocknet bei 100°. — Apfelgrün, kristallinisch, u. Mk. vierseitige rhombische Tafeln mit Winkeln von 65.5° und 114.5° oder, häufiger, sechsseitige, aus den andern durch Abstumpfen

der Winkel entstandene Tafeln. Wird beim Erhitzen unter Abgabe des H_2O hellbraun; geht beim Umkristallisiereu aus sd. W. wieder in die wasserhaltige Form über. W. verändert nicht. Swl. in k. W., 1 T. in 166 T. bei 25°. Die wss. Lsg. hat dieselbe Farbe wie gesättigtes Chlorwasser und reagiert sauer. Verd. NaOH verändert in der Kälte fast nicht, löst bei schwachem Erwärmen unter Entw. von etwas N zu einer gelben Fl., die beim Uebersättigen mit HCl wieder grün wird und dann beim Stehen das Salz wieder ausscheidet. KJ liefert fast sofort einen Nd. von β). $K_4Fe(CN)_6$ gibt sofort eine kräftig blutrote, beim längeren Stehen verblassende und einen hellbraunen, undeutlich kristallinischen und kaum reinen Nd. abscheidende Fl. Die wss. Lsg. wird nicht gefällt durch H_2PtCl_6, K_2PtCl_4, $HgCl_2$, K_2CrO_4, $K_3Fe(CN)_6$. Koefoed (*Dissert.*, 46).

β) *Jodid von Nitroso-Platosamminhydroxojodid.* $Pt_2(NH_3)_4(OH)J_3,2NO,2HJ,6H_2O$. — Konstitution entsprechend derjenigen von α). — Man fällt die w. [1.] oder k. [2.] Lsg. von α) mit KJ, wäscht mit W., A. und Ae. und trocknet an der Luft. Schwierig rein zu erhalten. — Schwarzbrauner Nd. von u. Mk. fast schwarzen zackigen verzweigten Aggregaten oder gelbbraunen vierseitigen sehr stark polarisierenden Tafeln. NaOH liefert unter Entw. von N eine braungelbe Lsg., aus der durch Säure wieder ein schwarzer Nd. abgeschieden wird. Koefoed (*Dissert.*, 49).

α)	Berechnet	Koefoed. Gefunden	
Pt	49.93	49.94	
N	14.34		14.57
Cl	18.18	18.04	

β)	Berechnet	Koefoed. Gefunden nach (1)	(2)
Pt	30.47	29.23	30.35
N	6.56		6.69
J	49.61	49.30	49.57

a[4]) *Nitroso-Platosemidiamminverbindungen.* [*Cis-Verbindungen.*] $Pt(NH_3)_2XY,NO,HZ$. α) *Chlorid von Nitroso-Platosemidiamminnitrit.* $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2,NO,HCl$. — Hat die Konstitution

```
    H  Cl
O=N—Pt{NH3.NH3.NO2
       {NO2
  |
O=N—Pt{NO2
       {NH3.NH3.NO2
    H  Cl
```

— Man erwärmt 20 g cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ mit 70 g $NaNO_2$ und etwa 300 g W. auf dem Wasserbade, bis das viel hellere $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ vollständig gebildet ist, gießt in 30 %ige HCl, wäscht den Nd. mit verd. HCl, A. und Ae. und trocknet an der Luft. — Blaugrünes Pulver, u. Mk. dreiseitige oft zu sternförmigen Gruppen oder bisweilen kreuzförmig vereinigte Prismen. Sd. W. zers. zu cis-$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ (gef. 60.81 % Pt, 17.41 N; ber. 60.75, 17.45). NaOH liefert ein weißgelbes Prod., das beim Uebersättigen mit HCl wieder zu der ursprünglichen Verb. wird. Koefoed (*Dissert.*, 41). [Analyse auf S. 754.]

β) *Nitrat von Nitroso-Platosemidiamminchloronitrit.* $Pt(NH_3)_2(NO_2)Cl,NO,HNO_3$. — Die Konstitution entspricht der von α). — Aus α) beim Stehen, auch im Dunkeln (bisweilen in einigen Monaten, bisweilen in einigen Tagen). — Gelb. Kaltes W. zers. anscheinend langsamer als α), sd. bildet cis-$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ (gef. 60.81% Pt, ber. 60.75). NaOH zers. wie α); nachheriges Uebersättigen mit HCl bildet aber nicht das gelbe, sondern das grüne Isomere. Koefoed (*Dissert.*, 43).

α)	Berechnet	Koefoed. Gefunden
Pt	50.32	50.21
N	18.06	18.02
Cl	9.16	8.78

β)	Berechnet	Koefoed. Gefunden	
Pt	50.32	50.81	50.61
Cl	9.16	8.41	8.30
N	18.06	17.51	18.18

a[5]) *Sulfatchlorid von Nitroso-Platosammin-Platodiamminsulfat.* **$Pt_2(NH_3)_6(HSO_4)_2SO_4,2NO,H_2SO_4,HCl$.** — Hat die Konstitution

$$\begin{array}{l} \quad H \;\; Cl \\ O{=}\dot{N}{-}\dot{P}t\{(NH_3)_2\}SO_4 \\ \quad | \\ O{=}N{-}Pt\{(NH_3.NH_3.HSO_4)_2 \\ \quad \dot{H} \;\; \dot{H}SO_4 \end{array}$$

— Man verreibt 10 g a[1], β) mit 300 g konz. H_2SO_4, tropft zur grünen Lsg. unter Umrühren abs. A., bis ein bei weiterem Umrühren nicht mehr verschwindender Nd. entsteht, fällt mit einer großen Menge abs. A. (zusammen 500 g), wäscht durch Dekantieren mit abs. A. im verschlossenen Gefäß, dann mit Ae. und trocknet in der Leere. — Goldgelber Nd., u. Mk. gelbe lange feine Nadeln mit schwachem Dichroismus. Bei 100° beständig; wird zwar orangerot, nimmt aber beim Erkalten die ursprüngliche gelbe Farbe wieder an. W. zers. außerordentlich leicht. Wird beim Auswaschen mit A. und Ae. schon durch die Feuchtigkeit der Luft leicht oberflächlich weiß, aber beim Befeuchten mit konz. H_2SO_4 wieder gelb. Koefoed (*Dissert.*, 51).

	Berechnet	Koefoed. Gefunden		
Pt	39.98	40.12	39.96	40.06
N	11.48	11.91	11.73	
SO_3	32.80	33.03		32.70
Cl	3.64	3.78	3.69	

b) Alkylaminverbindungen. b[1]) *Chlorid von Nitroso-Platodimethylaminnitrit.* **$Pt((CH_3)_2NH)_2(NO_2)_2,NO,HCl$.** — Hat die Konstitution

$$\begin{array}{c} \quad\quad Cl \;\; H \;\; H \;\; Cl \\ (NO_2)_2((CH_3)_2NH)_2\dot{P}t{-}\dot{N}{-}\dot{N}{-}\dot{P}t((CH_3)_2NH)_2(NO_2)_2. \\ \| \;\; \| \\ O \;\; O \end{array}$$

— Man erwärmt $[Pt((CH_3)_2NH)_2Cl_2]$ mit $AgNO_3$, filtriert, fügt $NaNO_2$ hinzu und gibt zu Fl. samt Nd. (dieser besteht aus $[Pt((CH_3)_2NH)_2(NO_2)_2]$ [S. 549]) reichlich überschüssiges KNO_2 und dann HCl. — Gelbgrün, u. Mk. kleine augenscheinlich rhombische Oktaeder. Koefoed (*Dissert.*, 65).

b[2]) *Chlorid von Nitroso-β-Platodimethylaminamminchlorid-β-Platindimethylaminamminchlorid.* **$Pt(NH_3)_2((CH_3)_2NH)_2Cl_2,NO,HCl,[Pt(NH_3)_2((CH_3)_2NH)_2Cl_2]Cl_2, {}^1/_2H_2O$.** — Hat die Konstitution

$$\begin{array}{l} \quad H \;\; Cl \\ O{=}\dot{N}{-}\dot{P}t \left\{ \begin{array}{l} NH_3.(CH_3)_2NH.Cl \\ (CH_3)_2NH.NH_3.Cl \end{array} \right. \\ O{=}N{-}Pt \left\{ \begin{array}{l} (CH_3)_2NH.NH_3.Cl \\ NH_3.(CH_3)_2NH.Cl \end{array} \right. \\ \quad \dot{H} \;\; \dot{C}l \end{array} , \; 2Cl_2Pt \left\{ \begin{array}{l} NH_3.(CH_3)_2NH.Cl \\ (CH_3)_2NH.NH_3.Cl \end{array} \right. , H_2O.$$

— Man mischt die Lsg. von trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ in sd. wss. Dimethylamin mit dem gleichen Vol. 15%ig. HCl, fügt reichlich festes $NaNO_2$ zu, filtriert nach 12 Stunden und wäscht mit verd. HCl, A. und Ae. — Hell apfelgrün, u. Mk. lange gestreifte an den Enden schief abgeschnittene Prismen. Koefoed (*Dissert.*, 66).

b[1])	Berechnet	Koefoed. Gefunden
Pt	43.97	44.16
N	15.78	16.02
Cl	8.00	8.11

b[2])	Berechnet	Koefoed. Gefunden
Pt	41.69	41.84
N	13.47	13.04
Cl	26.56	26.64

b[3]) *Chlorid von Nitroso-Platodiaethylaminchloronitrit.* **$Pt_2(C_2H_5NH_2)_8(NO_2)Cl_3$, $2NO,2HCl,2H_2O$.** — Hat die Konstitution

$$\begin{array}{l} \quad\;\; H \quad Cl \\ O{=}\dot{N}{-}\dot{P}t \;\; ((C_2H_5NH_2)_2.Cl)_2 \\ \quad\;\; | \\ O{=}N{-}Pt \begin{cases} (C_2H_5NH_2)_2.Cl \\ (C_2H_5NH_2)_2.NO_2 \end{cases} ,2H_2O. \\ \quad\;\; \dot{H} \quad \dot{C}l \end{array}$$

— Man löst in wss. $[Pt(C_2H_5NH_2)_4]Cl_2$ eine reichliche Menge $NaNO_2$, läßt mit einem passenden Ueberschuß von HCl einen Tag stehen, filtriert, wäscht zuerst mit $15^0/_0$ig. HCl (das dabei unter Entw. von N-Oxyden zum Teil zu einer grünen Fl. gel. Salz kann durch Zusatz einer größeren Menge $NaNO_2$ wieder ausgefällt werden), dann mit A. und Ae. und trocknet an der Luft. — Hell schwefelgelbes Pulver, u. Mk. kürzere oder längere, an den Enden schief abgeschnittene vierseitige Prismen. Koefoed (*Dissert.*, 54).

b[4]) *Chlorid von Nitroso-Platosemidiaethylaminoxychlorid.* **$Pt(C_2H_5NH_2)_2(OH)Cl$, NO,HCl.** — Hat die Konstitution

$$\begin{array}{l} \quad\;\; H \quad Cl \\ O{=}\dot{N}{-}\dot{P}t \begin{cases} OH \\ (C_2H_5NH_2)_2.Cl \end{cases} \\ \quad\;\; | \\ O{=}N{-}Pt \begin{cases} (C_2H_5NH_2)_2.Cl \\ OH \end{cases} \\ \quad\;\; \dot{H} \quad \dot{C}l \end{array}$$

— Man erwärmt cis-$[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$ auf dem Wasserbade mit stark überschüssigem wss. $NaNO_2$, gießt in $15^0/_0$ig. HCl, wäscht mit verd. HCl, A. und Ae. aus und trocknet an der Luft. — Schweinfurtergrünfarbiger Nd., u. Mk. abgerundete Kristallaggregate, bald Warzen, bald darrenförmige oder verzweigte Massen. Koefoed (*Dissert.*, 55).

b[3])	Berechnet	Koefoed. Gefunden
Pt	36.39	36.68
N	14.37	14.84
Cl	16.56	16.47

b[4])	Berechnet	Koefoed. Gefunden
Pt	48.27	48.37
N	10.40	10.37
Cl	17.57	20.85

b[5]) *Chlorid von Nitroso-Platoamminaethylaminchlorid.* **$Pt(NH_3)_2(C_2H_5NH_2)_2Cl_2$, $NO,HCl,2.5H_2O$.** — Zwei Isomere mit den Formeln

$$\alpha)\; \begin{array}{l} \quad\;\; H \quad Cl \\ O{=}\dot{N}{-}\dot{P}t \begin{cases} (NH_3)_2Cl \\ (C_2H_5NH_2)_2Cl \end{cases} \\ \quad\;\; | \\ O{=}N{-}Pt \begin{cases} (C_2H_5NH_2)_2Cl \\ (NH_3)_2Cl \end{cases} \\ \quad\;\; \dot{H} \quad \dot{C}l \end{array} ,5H_2O; \qquad \beta)\; \begin{array}{l} \quad\;\; H \quad Cl \\ O{=}\dot{N}{-}\dot{P}t \begin{cases} NH_3.C_2H_5NH_2.Cl \\ C_2H_5NH_2.NH_3.Cl \end{cases} \\ \quad\;\; | \\ O{=}N{-}Pt \begin{cases} C_2H_5NH_2.NH_3.Cl \\ NH_3.C_2H_5NH_2.Cl \end{cases} \\ \quad\;\; \dot{H} \quad \dot{C}l \end{array} ,5H_2O.$$

α) *α-Verbindung.* — Man gibt zu einer Lsg. von cis-$[Pt(NH_3)_2(C_2H_5NH_2)_2]Cl_2$ stark überschüssiges $NaNO_2$ und dann HCl, läßt 24 Stunden stehen, wäscht mit schwacher HCl und dann mit A. und trocknet an der Luft. — Schwefelgelb, u. Mk. höchst unregelmäßige Aggregate von sehr kleinen Kristallen. Koefoed (*Dissert.*, 57). [Analyse auf S. 756.]

β) *β-Verbindung.* — Man gibt zu in der Mutterlauge befindlichem trans-$[Pt(NH_3)_2(C_2H_5NH_2)_2]Cl_2$ überschüssiges $NaNO_2$ und HCl, läßt das aus der smaragdgrünen Lsg. zunächst abgeschiedene grüne Prod. gelb (wohl infolge Aufnahme von W.) werden, filtriert nach einigen Tagen, wäscht mit verd.

HCl, A. und Ae. und trocknet an der Luft. — Schwefelgelbes Pulver aus mkr. höchst unregelmäßigen Aggregaten sehr kleiner Kristalle. KOEFOED (*Dissert.*, 57).

α)	Berechnet	KOEFOED. Gefunden	β)	Berechnet	KOEFOED. Gefunden
Pt	38.88	38.54	Pt	38.88	38.94
N	13.96	13.65	N	13.96	13.86
Cl	21.24	21.25	Cl	21.24	21.36

c) Pyridinverbindungen. c[1]) *Chlorid von Nitroso-β-Platopyridinamminchlorid.* **$Pt(NH_3)_2(C_5H_5N)_2Cl_2,NO,HCl,H_2O$.** — Hat die Konstitution

$$\left.\begin{matrix}Cl.NH_3.C_5H_5N\\Cl.C_5H_5N.NH_3\end{matrix}\right\}\overset{Cl}{\dot{Pt}}-\underset{\underset{O}{\parallel}}{\overset{H}{\dot{N}}}-\underset{\underset{O}{\parallel}}{\overset{H}{\dot{N}}}-\overset{Cl}{\dot{Pt}}\left\{\begin{matrix}C_5H_5N.NH_3.Cl\\NH_3.C_5H_5N.Cl\end{matrix}\right., 2H_2O.$$

— Man löst trans-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ in sd. wss. NH_3, entfernt das überschüssige NH_3 durch Abdampfen, fügt zum gebildeten $[Pt(NH_3)_2(C_5H_5N)_2]Cl_2$ das doppelte Gew. an $NaNO_2$ und dann allmählich HCl hinzu, wäscht mit W. und A. und trocknet an der Luft. — Helles meergrünes Pulver, u. Mk. kalkspatähnliche Rhomboeder. KOEFOED (*Dissert.*, 70).

c[2]) *Nitrit von Nitroso-Platosopyridinamminchlorid.* **$Pt(NH_3)(C_5H_5N)Cl_2,NO,HNO_2,H_2O$.** — Hat die Konstitution

$$\left.\begin{matrix}Cl.NH_3\\Cl.C_5H_5N\end{matrix}\right\}\overset{NO_2}{\dot{Pt}}-\underset{\underset{O}{\parallel}}{\overset{H}{\dot{N}}}-\underset{\underset{O}{\parallel}}{\overset{H}{\dot{N}}}-\overset{NO_2}{\dot{Pt}}\left\{\begin{matrix}NH_3.Cl\\C_5H_5N.Cl\end{matrix}\right., 2H_2O.$$

— Man kocht gelbes $[Pt(NH_3)(C_5H_5N)Cl_2]$ mit einer Lsg. von überschüssigem $NaNO_2$, kühlt die Lsg. des Dinitritosalzes ab, fügt zum Gemenge von Nd. und Fl. HCl, wäscht den zuerst apfelgrünen deutlich kristallinischen Nd., der vielleicht das isomere Chlorid von Nitroso-Platosopyridinamminchloronitrit darstellt und bald in ein hellgelbes viel schwerer l. Prod. übergeht, mit etwas verd. HCl, A. und Ae. und trocknet an der Luft. — Hellgelb, u. Mk. schief abgeschnittene Tafeln. NaOH löst unter Zers. Zusatz von HCl zur Lsg. bildet die Verb. zurück. KOEFOED (*Dissert.*, 71).

c[1])	Berechnet	KOEFOED. Gefunden	c[2])	Berechnet	KOEFOED. Gefunden
Pt	33.80	33.67	Pt	42.86	42.70
N	14.56	14.49	Cl	15.60	15.00
Cl	12.30	12.09	N	12.31	12.84

d) Nitroso-Platosemidiaethylsulfinnitrit. *Chlorid mit Platosemidiaethylsulfinchlorid.* **$Pt((C_2H_5)_2S)_2(NO_2)_2NO,HCl,2[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_2]$.** — Hat die Konstitution

$$\begin{matrix}O=\overset{H}{\dot{N}}-\overset{Cl}{\dot{Pt}}\left\{\begin{matrix}((C_2H_5)_2S)_2.NO_2\\NO_2\end{matrix}\right.\\ |\\ O=\underset{H}{\dot{N}}-\underset{Cl}{\dot{Pt}}\left\{\begin{matrix}NO_2\\((C_2H_5)_2S)_2.NO_2\end{matrix}\right.\end{matrix}, 4Pt\left\{\begin{matrix}((C_2H_5)_2S)_2.Cl.\\Cl\end{matrix}\right.$$

— Man gibt zu einer ziemlich konz. Lsg. von cis-$[Pt((C_2H_5)_2S)_2(NO_3)_2]$ überschüssiges $NaNO_2$, gießt die grützeartige M. in eine reichliche Menge etwa 15 %ig. HCl, läßt unter fleißigem Umrühren und gelegentlichem Zusatz von etwas festen $NaNO_2$ einige Stunden stehen, filtriert, wäscht mit W.

und trocknet an der Luft. — Goldgelb, u. Mk. flache zackige Nadeln. Schmp. 65°. L. in A. — Gef. 2.70% N, 41.45 Pt, 12.74 Cl (ber. 2.95, 41.05, 12.46). KOEFOED (*Dissert.*, 73).

M. Verbindungen von Schützenberger. a) $NH_4.H.PtCl_2.H_2O$. — 1. Man gibt Chlorwasser zur wss. Lsg. von b), filtriert, löst in sd. W. und läßt erkalten. — 2. Man gibt überschüssiges $PtCl_4$ zur h. wss. Lsg. von b). — 3. Man krist. in der Kälte durch A. gefälltes c) aus sd. W. um. — Hellgelbe prismatische Nadeln. Wärme zers. unter B. von etwas W., HCl, NH_4Cl und Platinschwamm. Wl. in k. W., leichter l. in sd. P. SCHÜTZENBERGER u. C. FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] 18, (1872) 110).

	Berechnet	SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE. Gefunden			
N	4.5				4.51
Pt	64.5	62.9	64.03		
Cl	23.2			23.87	

b) $PtPC_4H_{16}O_3N_2Cl$. — Ist vielleicht $HCl.P(OH)(OC_2H_5)_2Pt.N_2H_4$. — Man erhitzt $[Pt(NH_3)_3(P(OC_2H_5)_3)]Cl_2,[Pt(NH_3)_2(P(OC_2H_5)_3)Cl]Cl$ auf 150°. — Farblose glasige durchsichtige zerbrechliche, stark hygroskopische M. Sll. in Alkohol. SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE (*a. a. O.*, 109).

			SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE.						
Pt	197	48.88				50.1	48.8		
P	31	7.6							8.22
4C	48	11.9	11.53						
16H	16	3.96	4.18						
3O	48	11.9							
2N	28	6.9						6.48 6.50	
Cl	35.5	8.78		8.8	8.6				
$PtPC_4H_{16}O_3N_2Cl$	404	99.92							

c) $P(OH)(OC_2H_5)_2.Pt.N_2H_4.2HCl.PtCl_4$ (α) *oder* $[PO(C_2H_5O)_2.NH_3.Pt.NH_2.HCl]_2PtCl_4$ (β). — [Formel (α) ließe sich auffassen als $[Pt(NH_3)_2P(OH)(OC_2H_5)_2]PtCl_6$.] — Man gibt H_2PtCl_6 zur k. alkoh. Lsg. von b). — Gelber kristallinischer Nd. — Gef. 48.5% Pt (ber. für (α) 49.9, für (β) 51.5). SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE (*a. a. O.*, 110).

d) $Pt_2.NH_3.N_2H_4.P_2O_2(C_2H_5O)_4$. — Die Formel läßt sich zerlegen in $Pt.NH_2.PO(C_2H_5O)_2,Pt.NH_3.NH_2.PO(C_2H_5O)_2$. — Man behandelt die Lsg. von $[Pt(P(OC_2H_5)_3)Cl_2]_2$ in konz. NH_3 oder das in dieser Lsg. gebildete $[Pt(NH_3)_3(P(OC_2H_5)_3)]Cl_2,[Pt(NH_3)_2(P(OC_2H_5)_3)Cl]Cl$ mit konz. KOH. Das Prod. (je nach geringerer oder größerer Konz. der KOH ein schweres farbloses Oel oder eine kristallinische M.) reinigt man durch Abpressen zwischen Papier, Lösen in abs. A., Einleiten von CO_2, Filtrieren, Verdunsten auf dem Wasserbade, wiederholtes Aufnehmen mit abs. A., Verdunsten der filtrierten Fl., Lösen in W. und Ausfällen durch Zugabe von KOH-Stückchen zur wss. Lsg. Man trocknet bei 100°. — Farblose durchsichtige Kristalle. SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE (*a. a. O.*, 108).

	Berechnet	SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE. Gefunden			
Pt	54.95		54.01	55.03	
N	5.85				5.24
C	13.38	13.29			
H	3.76	4.35			

e) *Weitere Produkte.* — Erhalten wurden [Näheres im Original] ferner von P. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 71, (1870) 69) $P(OC_2H_5)_3Pt$ und $P_2(OC_2H_5)_6Pt$, von SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE [in ( ) hinter der Formel die Seite des Originals] $Pt_3(P(OC_2H_5)_3)_2$ (148), $PtPO(OC_2H_5)$ (150), $Pt(NH_3)(P_2O(OC_2H_5)_5)Cl$ (159) und $Pt.N_2H_4.P(OH)(OC_5H_{11})_2.HCl$ (152).

N. Produkte der Einwirkung von Ammoniak auf Platinichlorid. — Wird sehr verd. $PtCl_4$ in verd. NH_3 gegossen, so entsteht ein blaßgelber Nd., der 51.6 bis 52.1% Pt, 38.8 bis 38.2 Cl enthält (ber. für $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ 52.93, 37.96). Er wird durch Kochen mit W. oder zu langes Auswaschen zers. und gibt beim Erhitzen NH_4Cl, Cl und

N, aber kein H_2O ab. — Kocht man die Mischung von $PtCl_4$ mit wss. NH_3, so wird der Nd. rehfarben, mit gelber Farbe in HCl l. und liefert jetzt beim Erhitzen Cl, HCl, H_2O und Spuren NH_4Cl. Dieses Prod. enthält im Mittel 44.47 % Pt, 41.25 Cl, 2.34 H, 6.77 N (ber. für $N_2H_{11}PtCl_5O_2$ 44.35, 39.72, 2.47, 6.28). Es verliert bei 250° bis 300° [F?] 2.57 % H_2O, aber kein NH_3. — Fortgesetztes Kochen dieses Prod. mit NH_3 erzeugt eine braune Verb., die sich gleich nach ihrer B. wieder löst, für sich in sd. W. unl. ist, mit HCl ein weißes swl. Pulver abscheidet und sich teilweise mit gelber Farbe löst. Die braune Verb. entwickelt beim Erhitzen NH_4Cl, H_2O und N. Sie enthält bei 310° (F?) 61.8 % Pt, 11.35 Cl, 13.50 N, 3.31 H (ber. für $N_3H_{10}PtClO_2$ 62.28, 11.16, 13.33, 3.15). — Wird der braune Körper weiter mit der Fl., in der er sich bildete, gekocht, so erhält man eine farblose Lsg., aus der A. einen blaßgelben Nd. fällt. Er enthält im Mittel 50.64 % Pt, 18.15 Cl, 3.98 H, 14.69 N (ber. für $N_4H_{16}PtCl_2O_3$ 50.83, 18.21, 4.11, 14.51), gibt beim Erhitzen NH_3, N, NH_4Cl und H_2O ab und bildet mit Säuren die Verbb. des Typus $[Pt(NH_3)_4X_2]Y_2$. — Kocht man die ammoniakalische Platinlösung, bis das gesamte NH_3 ausgetrieben ist, so entsteht ein blaß ziegelroter Körper mit 50.11 % Pt, 29.35 Cl, 3.38 H, 14.21 N (ber. für $N_4H_{13}PtCl_3O$ 50.77, 27.29, 3.34, 14.49), der beim Erhitzen H_2O, NH_4Cl und NH_3 abgibt, in sd. HCl sich unter Abscheidung eines weißen Pulvers mit gelber Farbe löst, mit NH_3 die Verb. $Pt_2(NH_3)_4Cl_2$ [S. 747] und mit sd. NH_4Cl-Lsg. $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ [diese Rk. erscheint nach S. M. Jörgensen (*ds. Handb.*, *6. Aufl.*, III, 1120) fraglich] erzeugt. Kane (*Phil. Trans.* 1842, 300). — Tropft man $PtCl_4$-Lsg. in Anteilen zu sd. NH_3, so erhält man bei fortgesetztem Kochen einen braunen Nd. von sehr verwickelter Zus. und eine alkal. Fl. Diese liefert beim Sättigen mit Säuren wl. farblose Salze, die auf 1 Mol. PtO_2 4 Mol. NH_3 enthalten. CO_2 scheidet aus der alkal. Fl. ein basisches Salz mit 1 Mol. CO_2 ab, das sich aus der Lsg. in CO_2 enthaltendem W. aber mit 2 Mol. CO_2 absetzt. Letzteres liefert beim Kochen mit Königswasser kein $(NH_4)_2PtCl_6$. Das Sulfat enthält 2 Mol. SO_4. Diese Base treibt NH_3 aus NH_4Cl aus und verliert selbst beim Sieden mit KOH kein NH_3. Claus (*Berz. J. B.* 26, (1847) 180).

O. Produkte der Einwirkung von Ammoniak auf eine durch Schwefeldioxyd reduzierte Lösung von Chloroplatinisäure. — Leitet man durch eine Lsg. von H_2PtCl_6 so lange SO_2, bis sie mit NH_4Cl keinen Nd. mehr gibt, überläßt sie in einer verschlossenen Flasche einige Tage sich selbst und fügt NH_3 hinzu, so entstehen wenigstens drei aus PtO, SO_2 und NH_3 bestehende Verbb.: 1. Fast unl. in W. HCl verwandelt unter Entw. von SO_2 in eine Cl-Verb., die aus citronen- oder pomeranzengelben glänzenden Kristallen besteht. — 2. Ll.; beim Erkalten wasserhelle Nadeln. Verhält sich gegen HCl wie 1. — 3. Sll.; krist. beim Abdampfen nicht, sondern setzt sich als weißes Pulver ab. HCl liefert ein gelbes, dem cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ ähnliches Pulver. Peyrone (*Ann.* 61, (1847) 178, 181).

P. Produkt der Einwirkung von Ammoniak auf Platinijodid. — K. oder h. NH_3 erzeugt in wss. PtJ_4 oder K_2PtJ_6 unter fast völliger Entfärbung der Fl. allmählich ein zinnoberrotes Pulver, das bei 162° kein H_2O verliert, bei höherer Temp. aber H_2O, J und NH_4J abgibt und 38.01 % Pt, 6.26 N, 1.15 H, 48.37 J (ber. für $4NH_3,PtO_2,PtJ_4,2H_2O$ 38.12, 5.44, 1.54, 48.73) enthält. Kane (*a. a. O.*, 299).

Platin und Kalium.

I. Platinkalium. — Pt wird durch die Dämpfe der Alkalimetalle sehr stark angegriffen. J. Dewar u. A. Scott (*Chem. N.* 40, (1879) 294). — Pt und K verbinden sich sehr leicht und unter Erglühen zu einer glänzenden spröden M., die beim Erhitzen an der Luft zu einem gelben, in der Hitze O entwickelnden Pulver verbrennt und durch W. zers. wird. H. Davy.

II. Platin, Kalium und Sauerstoff. A. *Kaliumplatooxyd. Kaliumplatinit.* — 1. Beim Schmelzen von KOH mit Pt bei Luftabschluß bildet sich Kaliumplatooxyd, das sich in W. mit schwarzgrüner Farbe löst. Berzelius. — 2. Zers. man $PtCl_2$ durch wss. KOH, so löst sich ein Teil des erzeugten PtO im KOH mit schwarzer Farbe, die beim Verd. der Fl. dunkelgrün wird. Berzelius. — [S. a. unter (5) und (6) von B, a).]

B. *Kaliumplatinioxyde. Kaliumplatinate.* a) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — 1. Pt geht, wenn man geschm. K im Luftstrom darauf verbrennt, in großer Menge als Kaliumplatinat in Lösung. K. A. Hofmann u. H. Hiendlmaier (*Ber.* 39, (1906) 3184). — 2. Das durch Verbrennen von Platinkalium erzeugte gelbe Pulver rötet nach dem Auswaschen Kurkumapapier und scheint eine Verb. von PtO_2 mit K_2O zu sein. H. Davy. — 3. Erhitzt man Pt mit KNO_3, so bildet sich eine braune, in W. unl. Verb. von PtO_2 und weniger K_2O, und eine mit gelbbrauner Farbe in W. l. Verb. Säuren schlagen daraus das PtO_2 in Verb. mit etwas K_2O und Säure nieder. Tennant (*Scher. J.* 1, (1799) 308). — 4. Schm. man Pt mit KOH und KNO_3 und wäscht mit W., so hinterbleibt ein teils purpurnes, teils gelbliches, in HCl unter Zurücklassen von Pt wl. Oxyd. Berzelius. — 5. K_2PtCl_6 gibt beim Einkochen mit viel konz. KOH eine gelbe, zu einer scharlachroten M. eintrocknende Fl. Erhitzt man diese M. nicht völlig bis zum Glühen und zieht durch W. das KCl und überschüssiges K_2O aus, so hinterbleibt rostfarbiges Kaliumplatinioxyd, das als gelbe Milch durchs Filter läuft, wenn dem Waschwasser kein Salz zugefügt wird. Bei anfangendem Glühen verliert das PtO_2 die Hälfte des O, sodaß dunkles Kaliumplatooxyd zurückbleibt. Verpufft heftig mit brennbaren Stoffen. Konz. h. HNO_3 und H_2SO_4 lösen selbst in einigen Stunden nicht, entfernen jedoch das K_2O. Auch k. HCl zieht das meiste K_2O aus. Mäßig konz. HCl löst allmählich zu K_2PtCl_6 und H_2PtCl_6. Berzelius (*Berz. J. B.* 9, (1830) 110). — 6. Erhitzt man die nach (5) erhaltene scharlachrote M., bis sie in glühenden Fluß kommt, so ist sie beim Erkalten schmutzig grünlichbraungelb und hinterläßt nach dem Auswaschen mit W. eine dunklere grüngelbe Verb. von 1 Mol. K_2O auf 5 At. Pt mit so viel O, daß auf 1 At. Pt mehr als 1.5, aber nicht ganz 2 At. davon kommen. Diese grüngelbe Verb. gibt beim Glühen H_2O und so viel O ab, daß Kaliumplatooxyd zurückbleibt. Die rotgelbe Lsg. der ungeglühten Verb. in w. HCl liefert beim Versetzen mit KCl außer K_2PtCl_6 zuletzt auch Kristalle von K_2PtCl_4. Berzelius.

b) $K_2O,PtO_2,3H_2O$. α) *Einfach.* — Man löst frisch (z. B. nach Frémy) gefälltes PtO_2 in stark konz. KOH, klärt, dekantiert, verdampft über H_2SO_4 und trocknet an der Luft und dann in der Leere. — Gelbliche Krusten von kleinen auf das polarisierte Licht kräftig wirkenden Kristallen. Geht bei 110° in β) über. Sll. in W. Aus der Lsg. fällen verd. Säuren PtO_2,xH_2O. Ist in Lsg. nur in sehr konz. Zustande und bei Ggw. von überschüssigem Alkali beständig. [Vgl. a. bei der Na-Verb.] M. Blondel (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 90).

β) *Komplex.* $K_2Pt(OH)_6$. — Diese von Bellucci [s. unten] erhaltene Verb. ist als komplexes kondensiertes Prod. aufzufassen, das sich in der verd. Lsg. des einfachen Salzes α) schnell bildet. Blondel (*a. a. O.*, 91). — Man löst $PtO_2,4H_2O$ [bzw. $H_2Pt(OH)_6$ [S. 261]] in wss. KOH, dampft langsam ein (sonst erhält man einen fein kristallinischen pulverigen gelblichen Nd.), saugt ab, schüttelt mit kleinen Mengen W. und dann mit A. bis zum Verschwinden der alkal. Rk. und trocknet über $CaCl_2$ und dann bei 100°. I. Bellucci (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 12, (1904) II, 635; *Gazz. chim. ital.* 35, (1905) I, 163; *Z. anorg. Chem.* 44, (1905) 173). — Goldgelbe Kristalle um so besser ausgebildet, je alkal. die zur Darst. verwendete

Lsg. war. BELLUCCI. In meßbaren Kristallen durch Einimpfen von $K_2Sn(OH)_6$-Kristallen. I. BELLUCCI u. N. PARRAVANO (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 14, (1905) I, 462 [II]). Isomorph mit $K_2Sn(OH)_6$. I. BELLUCCI u. N. PARRAVANO (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 13 II, 307; *C.-B.* 1904 II, 1532; II). Ditrigonal-skalenoedrisch. a : c = 1 : 1.9952; α = 69° 11′ 14″. Beobachtet nur das Rhomboeder r{100}. (100) : (010) = *105° 12′. Meist zu Gruppen vereinigte Kristalle, mit großer Neigung zu mehr oder weniger vollkommener und selbst unregelmäßiger Vergesellschaftung. Die Kristalle dieser Gruppen sind genügend groß, aber heben krumme und zerstückelte Flächen. Einzelne Kristalle sind klein (unter 1 mm), und diese sind ideal regelmäßig. Gute Spaltbarkeit nach c{111}, doch wegen der großen Zerbrechlichkeit der Kristalle schwer zu erhalten. Positive Doppelbrechung. F. ZAMBONINI bei BELLUCCI u. PARRAVANO (II). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 288). — Verliert bei 160° 0.30 % H_2O, bei 200° 0.37 %; zers. sich bei 160°. Bei höherer Temp. erhält man einen Rückstand von Pt und KOH. L. in W. zu gelber stark alkal. Lsg.; unl. in A. Die Lsg. ist normal dissoziiert. Aequivalentleitfähigkeit (μ bzw. μ_∞ (Grenzwerte)) bei den Verdd. v (1 auf $^1/_2K_2Pt(OH)_6$) bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	93.7	97.6	102.1	105.5	109.6	113.6
μ_∞	118.1	116.4	117.2	116.8	117.1	117.4

Daraus ber. sich die Ueberführungsgeschwindigkeit des Anions $^1/_2Pt(OH)_6$ zu 43.1. Essigsäure fällt $H_2Pt(OH)_6$; überschüssige $AgNO_3$- und $TlNO_3$-Lsg. die entsprechenden Verbb. des Ag und Tl [siehe diese]. BELLUCCI.

	Berechnet		BELLUCCI. Gefunden	
K	20.87	21.01	21.07	
Pt	51.93	51.45	51.22	51.62
K_2SO_4+Pt	98.40	98.22	98.15	

C. *Kaliumoxyd-Platintrioxyd.* $K_2O,3PtO_3$. — Man behandelt die Lsg. des frisch gewonnenen gut gewaschenen weißen PtO_2xH_2O (dargestellt aus stark alkal. Lsg. eines Ptatinisalzes durch Kochen und Eingießen in Essigsäure) in 2 n. KOH unter Kühlung längere Zeit anodisch [Apparatur im Original] mit 3 Amp. bei 3.5 Volt, wäscht die Fällung, die zunächst als goldglänzender Ueberzug auf der Anode auftritt, dann abblättert und als dünne seidenglänzende u. Mk. amorphe Blättchen in der Lsg. schwimmt, auf dem Filter frei von der Mutterlauge und analysiert feucht. — Gelbgrün. [Verhalten gegen H_2O_2 s. bei PtO_3, S. 263.] L. WÖHLER (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 770); L. WÖHLER u. F. MARTIN (*Ber.* 42, (1909) 3327); F. MARTIN (*Vier Oxydationsstufen des Platins, Dissert., Karlsruhe* 1909).

	Berechnet		WÖHLER u. MARTIN. Gefunden	
K_2O	11.42	11.62	11.20	12.09
O_2 (von PtO_3)	19.77	19.74	19.64	19.76

III. Platin, Kalium und Stickstoff. A. *Kaliumplatonitrite.* a) $K_2Pt(NO_2)_4$. *Normal.* α) *Allein.* — Aus KCl enthaltender Lsg. wasserfrei [selbst bei gewöhnlicher Temp., LANG], aus reinem W. mit 2 Mol. H_2O. J. LANG (*Om några nya Platinaoxydulföreningar, Dissert., Upsala* 1861, 33; *J.-B.* 1861, 318; *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 5, (1861) VII, 4); L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] 9ª, (1877) XV, 54 [II]).

α^1) *Wasserfrei.* — 1. Aus K_2PtCl_4 und KNO_2 [1 : 4 Mol., NILSON]. Das Gemisch entfärbt sich in der Kälte allmählich, beim Erhitzen schneller, und setzt allmählich das in der Mutterlauge wl. Doppelsalz fast vollständig ab. LANG. Man verdampft die Lsg. von reinem Pt in Königswasser bis fast zur Trockne, nimmt mit W. auf, wobei $PtCl_4,2NOCl$ unter Abgabe von nitrosen Dämpfen zerstört wird, gibt HCl hinzu, ver-

dampft wieder bis fast zur Trockne, nimmt mit W. auf, verd. die Lsg. so weit, daß sie etwa 1 At. Pt auf 1 l enthält, leitet in die etwa 60° w. Lsg. SO_2 ein, wobei die Fl. sehr dunkelfarbig und zu Chloroplatinit reduziert wird, so lange, bis die Reduktion vollständig ist (Prüfung durch Fällung mit NH_4Cl), gibt zur h. Lsg. überschüssiges KCl in konz. sd. Lsg., läßt K_2PtCl_4 durch Erkalten auskristallisieren, krist. um, löst in h. W., gibt überschüssige konz. h. KNO_2-Lsg. zu, wobei die Fl. hellgelb wird, läßt erkalten und reinigt durch Umkristallisieren aus h. Wasser. M. Vèzes (*Ann. Chim. Phys.* [6] 29, (1893) 158 [I]). — 2. Aus K_2PtCl_6 und KNO_2. Man verdampft die Lsg. von 100 g käuflichem Platinschwamm in h. Königswasser fast zur Trockne, nimmt mit h. W. auf, wobei sich nitrose Dämpfe entwickeln, verd. auf etwa 2 l, erhitzt in einer großen Porzellanschale, gibt etwa 70 g reines festes K_2CO_3 in kleinen Anteilen unter beständigem Schütteln zu, bringt die Fl. mit dem darin aufgeschwemmten K_2PtCl_6 zum Sieden (wobei man durch Zugabe von h. W. das Vol. konstant hält), gibt reines festes KNO_2 in kleinen Anteilen zu, filtriert die so allmählich (nach Zugabe von 350 g reinem käuflichen KNO_2) gebildete grünliche fast klare Lsg. mit deutlich alkal. Rk., läßt erkalten und saugt den Nd. ab. M. Vèzes (*Bull. soc. chim.* [3] 21, (1899) 482 [II]). Chloroplatinat, ohne vorher in Chloroplatinit umzuwandeln, mit KNO_2 zu behandeln, ist zwar eine schnellere Arbeitsweise, aber bei Anwendung von reinem Pt weniger vorteilhaft, da sie großen KNO_2-Ueberschuß verlangt, und die Verb. schwieriger von einer größeren Menge fremder Salze zu reinigen ist. Bei Anwendung von unreinem Pt vorzuziehen. Vèzes (I, 159). — 3. Aus hellem Kaliumplatooxalat und überschüssigem KNO_2. Auch aus dunklem zu erhalten. [S. 791.] Vèzes (II, 146).

Farblose feine luftbeständige sechsseitige Nadeln. Lang. Farblose wasserhelle diamantglänzende vier- oder sechsseitige monokline nadelförmige Prismen. Nilson. Monoklin prismatisch. a:b:c = 0.6058:1:0.7186. β = 96° 12½′. Kleine farblose Nadeln von m{110}, b{010}, mit den Endflächen q{011}, c{001}, x{$\bar{1}$12}. Häufig Zwillinge nach {001}. H. Topsöe (*Ber. Wien. Akad.* [II] 73, (1876) 117). In einem später von Nilson (*Ber.* 9, (1876) 1723) erhaltenen sehr reinen Prod. fand Topsöe (*Krystallografiske Undersögelser over en Række Dobbelt-Platonitriter, Kopenhagen* 1897; *Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1879, 1; *Z. Kryst.* 4, (1880) 470) sehr häufig Kristalle, deren Endflächen ausschließlich von q{011} gebildet waren. (110):(1$\bar{1}$0) = 62° 7′; (001):(110) = 84° 41′; (011):(001) = 35° 33′; (011):(110) = 68° 32′; ($\bar{1}$12):(001) = *36° 23′; (1$\bar{1}\bar{2}$):(110) = *78° 32′; (11$\bar{2}$):(010) = 72° 6′. Ohne deutliche Spaltbarkeit. Topsöe. S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 35). — L. in 27 T. W. von 15°, leichter l. in w. Die Lsg. reagiert neutral. Die heiß gesättigte scheidet beim Erkalten das Salz unverändert ab. KOH fällt eine weiße kristallinische M., NH_3 weiße Nadeln. Beide Ndd. lösen sich beim Erwärmen und erscheinen beim Erkalten nicht wieder. Alkalikarbonate wirken nicht. H_2S und $(NH_4)_2S$ färben in der Hitze dunkler. H_2SO_4 oder HCl macht die Lsg. dunkler grün, zuletzt undurchsichtig. Die Lsg. läßt beim Erhitzen rote Dämpfe entweichen. Dann enthält die gelbe bei Anwendung von HCl Platinichlorid. Lang. — Cl oder Br wird zu $K_2Pt(NO_2)_4X_2$ addiert. J wirkt kaum ein. C. W. Blomstrand (*Ber.* 2, (1869) 204; *Bull. soc. chim.* [2] 13, (1870) 144). Beim Einleiten von Cl in die k. konz. Lsg. wird die gelbe Fl. grünlichgelb und dann grün durch Freiwerden von etwas N_2O_3, worauf hellgelbes, auf polarisiertes Licht wirkendes $K_2Pt(NO_2)_4Cl_2$ (jedoch wegen seiner schwachen Löslichkeit in k. W. nicht vollständig) ausfällt. Beim Konz. der Mutterlauge wird noch etwas $K_2Pt(NO_2)_4Cl_2$ ausgeschieden. Ein Teil des Salzes aber hat sich unter dem Einfluß des überschüssigen Cl verwandelt, die Fl. ist (gegen Methylorange) sauer geworden, und der zuletzt fallende kristallinische Nd. enthält reguläre Oktaeder von K_2PtCl_6 neben einigen roten Nadeln von saurem Kaliumtriplatohexanitrit. Beim Arbeiten in der Hitze (bei etwa 80°) ist die Rk. schneller: Die Fl. wird sofort gelb und läßt $K_2Pt(NO_2)_4Cl_2$ fallen, das aber bei höheren Tempp. noch leichter der Umwandlung in K_2PtCl_6 unter dem Einfluß des Cl unterliegt. Ueberschüssiger HCl löst sich in der h. konz. Lsg. des $K_2Pt(NO_2)_4$, färbt unter Entw. nitroser Prodd. die Fl.

durch diese grün, dann unter dem Einfluß der Hitze gelb und liefert reichlich kristallinisches $K_2Pt(NO_2)Cl_5$, das sich unter dem Einfluß des überschüssigen HCl, besonders in der Wärme, leicht in K_2PtCl_6 umwandelt. Die stark salzsaure Mutterlauge enthält noch Pt, das sich bei Konz. in der Hitze oder der trocknen Leere als Chloroplatinat abscheidet. Zur Darst. des $K_2Pt(NO_2)Cl_5$ ist die Anwendung von wss. HCl besser. Läßt man HCl in kleinen Mengen (2 Mol. HCl in verd. Lsg. (1 Mol. auf 1 l)) auf überschüssiges $K_2Pt(NO_2)_4$ einwirken, so färbt sich die Fl. sofort grün, entwickelt nitrose Dämpfe, die beim Digerieren bei 80° nach einiger Zeit aufhören, wird gelb und scheidet, nach starkem Konz. in der Hitze, wobei zunächst nichts ausfällt, beim Erkalten gelbes $K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$ ab. Unter Anwendung des HCl in etwas anderem Verhältnis entsteht, bei geringem Ueberschuß des $K_2Pt(NO_2)_4$ äußerst blaßgelbes $K_2Pt(NO_2)_3Cl$, bei geringem Ueberschuß des HCl gelbes $K_2Pt(NO_2)_3Cl_3$. VEZES (I, 172). Ueberschüssiges Br bildet mit der Lsg., wenn man gelinde erhitzt, um die Rk. zu beschleunigen, eine braune Fl., die bald reichlich lebhaft gelbes $K_2Pt(NO_2)_4Br_2$ fallen läßt; bei weiterer Einw. unter Entw. nitroser Dämpfe und Rotfärbung der Lsg. nacheinander die beim Erkalten auskristallisierenden Verbb. $K_2Pt(NO_2)_3Br_3$, $K_2Pt(NO_2)_2Br_4$ und als End-Prod. K_2PtBr_6. Bei Einw. von 2 Mol. HBr (1 Mol. auf 1 l) auf 1 Mol. $K_2Pt(NO_2)_4$ in der Hitze färbt sich die Fl. grün und wird dann unter Entw. nitroser Dämpfe rötlich gelb. Hat diese aufgehört, so kann man die Fl. stark konzentrieren, ohne beim Erkalten einen Nd. zu erhalten. Nach langem Verdunsten in der Hitze fällt $K_2Pt(NO_2)_2Br_2$ aus. Bei Anwendung von 1 Mol. HBr erhält man nach dem Konz. äußerst blaßgelbes $K_2Pt(NO_2)_3Br,2H_2O$. Ueberschüssiger HBr bildet nacheinander $K_2Pt(NO_2)_4Br_2$, $K_2Pt(NO_2)_3Br_3$, $K_2Pt(NO_2)_2Br_4$ und K_2PtBr_6. VÈZES (I, 189). J löst sich weder fest noch gasförmig in $K_2Pt(NO_2)_4$-Lsg. Seine Lsg. in A. oder die in KJ oder HJ wird beim Mischen mit $K_2Pt(NO_2)_4$-Lsg. größtenteils gefällt, und das Salz bleibt unverändert in der Fl. zurück. Eine h. J-Lsg. in KJ oder HJ reagiert dagegen heftig unter Entw. nitroser Dämpfe: Die Fl. wird goldgelb und enthält dann $K_2Pt(NO_2)_2J_2,2H_2O$. Ueberschüssiges J in alkoh. Lsg. bildet, wenn man bei gelinder Wärme, ohne die Rk. zu weit gehen zu lassen, konzentriert, schwarzes $K_2Pt(NO_2)J_5$; wenn man stärker konzentriert, ohne zum Sieden zu bringen, beim Erkalten ausfallendes schwarzes, grünlich reflektierendes $K_2Pt(NO_2)_2J_4$; nach langem Kochen beim Erkalten bei genügender Konz. ausfallendes $K_2Pt(NO_2)_2J_2$. HJ reagiert in der Kälte nicht, bildet in der Wärme $K_2Pt(NO_2)_2J_2$. VÈZES (I, 204). — $SnCl_2$ erzeugt einen gelben Nd. und dunkelrote Färbung der Lsg., $HgNO_3$ einen weißen schweren, $FeSO_4$ erst nach 24 Stunden einen schwachen gelbbraunen Nd. $Co(NO_3)_2$ und $CuSO_4$ wirken nicht. Harnstoff entwickelt in der Hitze schwach Gas und färbt gelb. Harnstoffnitrat wirkt ebenso, bildet aber später einen gelben, in der Hitze verpuffenden Nd. LANG. — Gef. nach (1) 20.69% K_2O, 46.30 PtO (ber. 20.47, 46.50). LANG.

	Berechnet		VÈZES. Gefunden nach (1)		(3)
2K	78.2	17.10	17.10	16.88	
Pt	194.8	42.60	42.17	42.89	
4N	56.2	12.29			12.12
8O	128 0	28.01			
$K_2Pt(NO_2)_4$	457.2	100.00			
$2KNO_3 + Pt$	369.1	80.71		80.47	
$K_2SO_4 + Pt$	397.1	86.86		86.37	

α^2) *Mit 2 Mol. H_2O.* — 1. Durch freiwilliges Verdunsten der Lsg. der wasserfreien Verb. LANG; L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) VII, 24; II, 55; *J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 245).

Man preßt schnell zwischen Fließpapier zu Pulver. NILSON. Man krist. nach (2) erhaltenes α[1]) aus sd. W. um. Ausbeute 200 g. VÈZES (II). — 2. Man gibt KNO_2 zu einer Lsg. von dunklem $K_2Pt(C_2O_4)_2$ und läßt verdunsten. H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 45, (1888) 128). — Farblose rhombische, LANG, wasserhelle sechsseitige ziemlich große aber sehr dünne, NILSON, wasserklare große schiefe sechsseitige Tafeln. SÖDERBAUM. Triklin pinakoidal. a : b : c = 0.7822 : 1 : 0.7112. α = 79° 50′, β = 108° 48′, γ = 94° 50.5′. b {010} vorherrschend, m {110}, μ {1̄10}, q {011}, κ {01̄1}, ρ {101̄}, r {101}. (110) : (010) = *51° 54′; (1̄10) : (01̄0) = *54° 12′; (011) : (010) = *62° 19′; (01̄1) : (01̄0) = *49° 50′; (011) : (110) = *59° 15′; (101̄) : (110) = 59° 13′; (011) : (1̄01) = 61° 32′; (01̄1) : (1̄10) = 54° 45′; (101̄) : (1̄10) = 78° 6′; (101̄) : (011̄) = 54° 9′; (011) : (101) = 45° 56′; (101) : (11̄0) = 46° 22′; (01̄1) : (101) = 46° 31′; (101) : (110) = 55° 16′; (101) : (010) = 94° 50′; (101̄) : (010) = 80° 24′; (101) : (1̄01) = 83° 33′. Ohne deutliche Spaltbarkeit. H. DUFET (*Bull. soc. franç. minér.* 25, (1902) 125; *Z. Kryst.* 39, (1904) 311). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 40). Verwittert leicht an der Luft. LANG. Wird selbst in k. und mäßig feuchter Luft bald matt, behält aber seine ursprüngliche Form bei. NILSON. Verliert H_2O schon bei gewöhnlicher Temp. völlig, LANG, in 24 Stunden fast völlig. NILSON.

			NILSON. nach (1)	SÖDERBAUM. (2)
2K	78.2	15.76	15.74	15.86
Pt	198.0	39.90	39.53	39.90
$4NO_2$	184.0	37.08		
$2H_2O$	36.0	7.26	7.19	
$K_2Pt(NO_2)_4,2H_2O$	496.2	100.00		
$K_2SO_4 + Pt$	372.2	75.01	74.59	75.28

β) *Mit Stickstofftetroxyd.* $K_2Pt(NO_2)_4,N_2O_4$. — Wegen der Konstitution vgl. M. VÈZES (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 279 [III]). — Man behandelt reines trocknes fein gepulvertes $K_2Pt(NO_2)_4$ mit fl. N_2O_4, bis die M. intensiv grün geworden ist (schneller bei Ggw. von Spuren nitroser Säure), verdunstet das überschüssige N_2O_4 in der Leere und trocknet auf Ton. — Grüne M. Ueber $CaCl_2$ lange haltbar. Verwittert über H_2SO_4 in kurzer Zeit und wird oberflächlich weiß. Wird bei 150° rot und ist dann farblos l. in W. Krist. aus der Lsg. wieder rot aus. W. und wss. Lsgg. entfernen sehr leicht das N_2O_4. W. zers. sehr heftig. Seine Dämpfe bilden $K_2Pt(NO_2)_4,2H_2O$ (gef. 39.75 % Pt, ber. 39.50). Konz. NH_3 zers. sehr heftig unter B. von cis-$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ (gef. 60.41 u. 60.79 % Pt, ber. 60.69). Pyridin bildet das Platiak cis-$[Pt(C_5H_5N)_2(NO_2)_2]$ (gef. 43.20, 43.37 u. 43.60 % Pt, ber. 43.77). A. MIOLATI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 5, (1896) II, 356).

	Berechnet		MIOLATI. Gefunden		
K	14.25		14.01	14.20	14.16
Pt	35.47	35.31	35.43	35.35	35.25

b) $K_2H_4Pt_3O(NO_2)_6,3H_2O$. *Saures Kaliumtriplatohexanitrit.* — Ist keine Platoplatini-Additions-Verb., VÈZES (III), sondern das Salz der sechsbasischen Säure $OPt_3(NO.OH)_6$. [Verss. zum Beweis der Konstitution der Verb. (Leitfähigkeitsmessungen, Neutralisation mit KOH) im Original.] — Bildet sich stets in kleiner Menge, wenn man $K_2Pt(NO_2)_4$ oder eines seiner Additions-Prodd. mit Cl, Br oder J, das mindestens 2 At. N auf 1 At. Pt enthält, in beliebig saurer Lsg. bis fast zur Trockne verdampft. — Man behandelt h. konz. $K_2Pt(NO_2)_4$-Lsg. mit der äq. Menge titrierter H_2SO_4, konz. die grüne Lsg. stark durch Erhitzen, wobei sich beträchtliche Mengen nitroser Dämpfe entwickeln, läßt erkalten, saugt ab, wäscht mit k. W., krist. wiederholt aus h. W. um und preßt zwischen Filtrierpapier. — Dunkelrote M. aus feinen anisotropen Nadeln. Wirkt auf das polarisierte Licht. Verliert das H_2O langsam in der Kälte in trockner Luft, schnell bei 100°. Wärme zers. unter Aufbrausen, wobei H_2O und nitrose Dämpfe entweichen und ein

metallischer Rückstand hinterbleibt, der nur noch KNO_2 enthält. Swl. in k. W. (0.01 Mol. in 1 l bei 16°), sll. in h. W. zu einer gelben Lsg. Unl. in A. Die sehr beständige gelbe wss. Lsg. reagiert auf Lackmus stark sauer. VÈZES (I, 160, 173; *Compt. rend.* **116**, (1893) 99, 160, 185).

				VÈZES.	
2K	78.2	8.18	8.00	8.20	
4H	4.0	0.42			0.49
3Pt	583.5	60.91	60.80	60.96	
6N	84.0	8.77			8.84
13O	208.0	21.72			
$K_2H_4Pt_3O(NO_2)_6$	957.7	100.00			
$3H_2O$		5.34	5.12	4.82	5.05

c) *Kaliumsalz der Triplatooctonitrosylsäure.* $K_4Pt_3O(NO_2)_8,2H_2O$. — Durch Sättigen der Säure [S. 265] mit K_2CO_3. — Chromgelbe perlmutterglänzende schiefe länglich vierseitige kleine Tafeln. Luftbeständig. Verliert bei 100° nur das H_2O. Zll. in w. W. Krist. beim Erkalten der Lsg. sofort wieder aus. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **34**, (1877) V, 9; *Ber.* **10**, (1877) 936).

			NILSON.	
4K	156.4	13.36	12.80	
3Pt	594.0	50.75	51.72	
8N	112.0	9.75		8.18
17O	272.0	23.24		
$2H_2O$	36.0	3.08	3.34	
$K_4Pt_3O(NO_2)_8,2H_2O$	1170.4	100.00		
$2K_2SO_4 + 3Pt$	942.4	80.52	80.26	

B. *Kaliumplatininitrat. Basisch.* — KOH fällt aus $Pt(NO_3)_4$ die eine Hälfte des Pt als reines PtO_2,xH_2O, dann die andere Hälfte als hellbraunes basisches Doppelsalz. BERZELIUS.

IV. Platin, Kalium und Schwefel. A. *Kaliumplatinsulfide.* a) *Von fraglicher Zusammensetzung.* — Beim Schmelzen von K_2S_2 im Platintiegel bildet sich eine grüne M., die beim Lösen in W. rotbraunes PtS_2 hinterläßt. BERZELIUS (*Schw.* **34**, (1822) 22). — Durch H_2S gefälltes PtS_2 ist ll. in wss. K_2S. BERZELIUS.

b) K_2S,PtS. *Kaliumsulfoplatinit.* — *Bzw. Kaliumsulfoplatosat.* — Ist wesentlicher Bestandteil des Rückstandes, der bei Behandlung von $(K_2S,3PtS)SnS_2$ mit H bei Dunkelrotglut [vgl. die ausführlichen Angaben des Originals] erhalten wird. Ließ sich nicht für sich abscheiden wegen der sehr großen Neigung, sich an der Luft in Sulfoplatinat zu verwandeln. — Allem Anschein nach trocken (wie die Verb., gemengt mit Pt und Sn, im Reduktionsrückstand enthalten ist) dunkelbraunes dichtes Pulver. Nimmt sehr leicht an der Luft O auf. L. in luftfreiem W. zum Teil unzers. mit gelbroter Farbe. R. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 411).

c) $K_2S,3PtS,PtS_2$. *Kaliumsulfoplatinitplatinat.* — *Bzw. Kaliumplatosulfoplatinat.* — Man schm. ein sehr inniges Gemenge von 1 bis 2 T. Platinschwamm, 6 T. K_2CO_3 und 6 T. S in einem geräumigen Porzellantiegel über dem Gebläse und hält die M. einige Minuten in Fluß. Beim Lösen der Schmelze in W. bleibt die Verb. teils in größeren Blättern, teils als blaugraues dichtes Kristallpulver zurück, das mit W. zu waschen, durch vorsichtiges Schlämmen von den Blättern zu trennen ist und bei 120° getrocknet wird. Etwa 20% des Pt gehen als Kaliumplatinsulfid in Lsg. — Blaugraue scharf ausgebildete sechsseitige harte kleine Tafeln von lebhaftem Metallglanz, die größeren mit einem Stich ins Rötliche. In dünneren Schichten dunkelrotbraun durchscheinend. $D.^{15}$ 6.44. — Bei gewöhnlicher Temp. völlig luftbeständig. Auch mäßiges Erhitzen bei Luftabschluß zers. nicht. Verglimmt beim Erhitzen an der Luft wie Zunder unter Entweichen von SO_2 und SO_3, während K_2SO_4 mit

Platinschwamm zurückbleibt. — Färbt sich beim Erhitzen in trocknem HCl sofort schwarzgrau, entwickelt dann etwas H_2S, aber kein H_2O und hinterläßt einen Rückstand, der an W. reichlich KCl abgibt. — Verd. HCl entzieht langsam das K unter B. von $H_2S,3PtS,PtS_2$ [S. 273], das sich bald an der Luft zu H_2O und Pt_2S_3 [S. 270] oxydiert. Auch H bildet bis zur dunklen Rotglut kein H_2O, aber reichlich H_2S, in welcher Form $^2/_3$ des S entweichen (gef. 12.11%, ber. 12.07). Der Rückstand ist graubraun. Er gibt an k. W. wenig Lösliches ab; doch reagiert die schwach gelbe Lsg. deutlich alkal. Sd. W. zieht bei Luftzutritt Kaliumplatinsulfid mit brauner Farbe aus. Verd. HCl löst das gesamte K unter Entw. von sehr wenig H_2S, also wohl unter B. von Platosulfhydrat. das sich an der Luft zu H_2O und PtS_2 oxydiert. SCHNEIDER (*Pogg.* **138**, 604; *J.-B.* **1869**, 201).

			SCHNEIDER (Mittel).
2K	78.2	7.36	7.36
4Pt	792	74.56	74.43
6S	192	18.08	18.17
$K_2S,3PtS,PtS_2$	1062.2	100.00	99.96

B. *Kaliumplatinsulfite.* a) *Kaliumplatosulfite.* a[1]) *Normal.* $3K_2SO_3,PtSO_3,xH_2O$. α) *Mit* $1^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Wohl dieselbe Verb. wie β). S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. *Aufl.*, III, 1161). — Man versetzt wss. K_2PtCl_4 mit $KHSO_3$, erhitzt, läßt erkalten und trocknet in der Leere oder über H_2SO_4. Auch bei Anwendung von $(NH_4)_2SO_3$ wird kein Salz mit nur 1 Mol. K_2SO_3 auf 1 Mol. PtO erhalten. — Schwach strohgelbe mkr. sechsseitige Prismen. Wl. in k., ll. in w. W. Die Lsg. reagiert neutral. NH_3 gibt einen weißen Nd., der beim Umschütteln verschwindet. KOH oder K_2CO_3 fällt nicht. Na_2CO_3 scheidet das Na-Salz ab. Verd. $(NH_4)_2CO_3$ und H_2S wirken nicht, $(NH_4)_2S$ gibt beim Kochen und nachherigen Zusatz von HCl einen schwarzen Nd. HCl zers. die Lsg erst in der Wärme langsam unter Entw. von SO_2 und Gelbrotfärbung. $SnCl_2$ rötet. $HgNO_3$ liefert einen gelblichgrünen Nd. J. LANG (*Om några nya Platinaoxydulföreningar, Upsala* **1861**, 22; *J. B.* **1861**, 317).

β) *Mit 2 Mol.* H_2O. — Wohl dieselbe Verb. wie α). JÖRGENSEN. — Man leitet SO_2 durch wss. K_2SO_3, in dem PtO_2,xH_2O verteilt ist, bis eine farblose Lsg. entstanden ist, neutralisiert mit K_2CO_3, engt ein, wobei sich zuerst die Verb. bildet und zuletzt K_2SO_4 erscheint, und trocknet über H_2SO_4. — Farblose Nadeln. Viel löslicher als das Na-Salz. Aus der Lsg. fällen neutrale oder schwach alkal. Na-Salze das entsprechende Na-Salz, K-Salze nichts. BIRNBAUM (*Ann.* **139**, 168; *J. B.* **1866**, 269).

α)			LANG. (Mittel)
$6K_2O$	565.2	36.24	36.36
2PtO	428	27.46	27.38
$8SO_2$	512	32.84	32.98
$3H_2O$	54	3.46	3.41
$2K_6Pt(SO_3)_4,3H_2O$	1559.2	100.00	100.13

β)			BIRNBAUM. (Mittel)
12K	469.2	29.74	30.20
2Pt	396	25.11	24.87
$8SO_3$	640	40.58	40.90
$4H_2O$	72	4.57	4.70
$2K_6Pt(SO_3)_4,4H_2O$	1577.2	100.00	100.77

a[2]) *Sauer.* $6K_2O,2PtO,10SO_2,5H_2O$.(?) — Bestt. des H_2O scheinen, trotzdem CLAUS die Formel so angibt, nicht ausgeführt zu sein. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. *Aufl.*, III, 1162). Konnte nicht erhalten werden. LANG. — K_2PtCl_6-Lsg. entfärbt sich beim Kochen mit K_2SO_3 und setzt beim Einengen einen weißen wl. Nd. ab, den HCl wieder in K_2PtCl_6 [?, JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 1161)] verwandelt. CLAUS (*Bull. Acad. Pétersb.* **6**, 287; *J. B.* **1847/48**, 453). Später gibt CLAUS (*Ann.* **107**, 137; *J. B.* **1858**, 212) an, das Salz verhalte sich wie die Ir-Verb., $3K_2O,IrO,5SO_2,5H_2O$, die mit HCl nur $^3/_5$ ihres SO_2 entwickelt.

Wasserfrei			Claus.
$6K_2O$	565.2	34.66	34.50
2Pt	396	24.22	24.25
2O	32	1.96	
$10SO_2$	640	39.16	39.77
$K_6Pt(SO_3)_5$	1633.2	100.00	

b) *Kaliumplatinisulfit.* $K_2PtO(SO_3)_2.H_2O$. — Leitet man durch die wss. Aufschwemmung von PtO_2,xH_2O nur so lange SO_2, bis das braune Pulver schnell zu verschwinden anfängt, so löst sich der Rest allmählich zu einer braunen, nur schwach nach SO_2 riechenden Fl. Man filtriert vom Ungel., fügt K_2SO_3 und hierauf K_2CO_3 bis zur schwach alkal. Rk. zu, wäscht die sich teilweise abscheidende Verb. mit k. W. und trocknet neben H_2SO_4. Der gel. bleibende Teil wird beim Verdampfen meist als Kaliumplatosulfit erhalten. — Dunkelbraun, mikrokristallinisch. Verliert bei 100° das H_2O; bei 120° tritt Zers. ein. — Die wss. Lsg. wird durch H_2S zu farblosem Platosalz reduziert. Aus saurer Lsg. scheiden H_2S und $(NH_4)_2S$ Platinisulfid ab. HCl treibt das gesamte SO_2 aus, wobei K_2PtCl_6 und durch das SO_2 auch K_2PtCl_4 gebildet wird. — KOH löst leicht mit brauner Farbe, selbst beim Kochen ohne Abscheidung von PtO_2,xH_2O; neutralisiert man mit HCl, so wird unter B. von K_2SO_4 das gesamte $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ zu K_2PtCl_4 reduziert. — $BaCl_2$ fällt das Pt quantitiv als gelben, in HCl l. Niederschlag. Birnbaum (*Ann.* **139**, 173; *J. B.* **1866**, 270).

			Birnbaum.	
2K	78.2	16.63	16.6	
Pt	198	42.11	42.0	41.83
O	16	3.40		
$2SO_3$	160	34.03		33.80
H_2O	18	3.83	4.00	
$K_2PtO(SO_3)_2,H_2O$	470.2	100.00		

C. *Kaliumplatinsulfate.* a) *Kaliumplatosulfat.* α) *Ohne Formelangabe.* (?) — Beim Abdampfen eines Gemisches von K_2SO_4 und [nach (2) auf S. 275 erhaltenem] Platosulfat entsteht unter Entfärbung der Fl. ein dunkel flaschengrüner Nd., der nach dem Auswaschen und Trocknen schwarz und glänzend erscheint. Beim Glühen entweichen SO_2 und SO_3, während Pt nebst etwas K_2SO_4 zurückbleibt. Vauquelin.

β) $K_6Pt(SO_3)_4,4H_2O$. — Man reibt im Achatmörser Dithiodiglykolatoplatosäure, $[Pt(OCO.CH_2.S.CH_2.COOH)_2]$, (1 Mol.), K_2CO_3 (2 Mol.) und Kaliumpyrosulfit (1 Mol.) einige Stunden mit W., filtriert und trocknet an der Luft. — Weißer kristallinischer Nd. — Gef. 28.35% K, 23.87 Pt (ber. 28.54, 23.74). St. Tydén (*Di-Thiodiglykolatoplatosyra* . . . ., *Dissert.*, *Lund* **1911**, 56).

b) *Sulfat von Kalium und dreiwertigem Platin.* *Kaliumplatysulfat.* $K_2SO_4,Pt_2(SO_4)_3,2H_2O$. — *Bzw.* nach Delépine $(KSO_4)Pt(OH)(HSO_4)$. — 1. Man kocht 50 ccm H_2SO_4 ½ bis 1 Stunde mit 5 bis 10 g Platinschwamm, läßt erkalten, mischt die dekantierte orangegelbe Fl. mit 2 Vol. verd. Kaliumsalz-Lsg. (nicht KCl, wegen der Möglichkeit der B. von K_2PtCl_4 und K_2PtCl_6) und krist. um. M. Delépine (*Compt. rend.* **150**, (1910) 106; *Bull. soc. chim.* [4] **7**, (1910) 102). — 2. Man fällt die Lsg. von $Pt_2(SO_4)_3.H_2SO_4,11.5H_2O$ [S. 276] mit einem K-Salz. M. Blondel (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 120). — Prismatische Kristalle, anscheinend ziemlich spitze Rhomboeder, nur einmal Nadeln, Delépine; strohgelbe feine Nadeln. Bei 150° beständig. Die Löslichkeit ist ähnlich wie die von K_2PtCl_6. Blondel. Wird schon beim Lösen in sd. W. etwas zers. Verliert an k. W. auf die Dauer fast das gesamte SO_3 und das K_2O unter B. von unreinem $Pt(OH)_3,H_2O$ [S. 256]. A. reduziert lebhaft. Delépine.

		nach	Delépine. (1)		Blondel.	(2)	
K_2O	10.63				10.61	10.44	
Pt	43.89		43.83	43.90	43.67	43.80	43.61
SO_3	36.19				35.86		
O	5.43						
H_2O	3.86						
$KPt(SO_4)_2,H_2O$	100.00						
K	8.82		9.04				
S	14.46		14.30				

Von dem gef. Pt erwiesen sich 22.23%, also die Hälfte, als Pt····. Delépine.

c) *Kaliumplatinisulfate. Basisch.* α) *Ohne Formelangabe.* — Mischt man Platinisulfat mit KOH bis zur Aufhebung der sauren Rk. und kocht die Fl. einige Minuten, so entfärbt sie sich unter Abscheidung eines Doppelsalzes mit 10.84% K_2SO_4. 78.32 PtO_2 und 10.84 H_2O. — Schwarzbraun, stark glänzend. Geschmacklos. Luftbeständig. Glühen führt unter Verlust von O in ein Gemenge von Pt und K_2SO_4 über. Ll. in sd. HCl. Königswasser zers. wenig. Sd. NH_3, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4 und Essigsäure greifen nicht an. H. Davy.

β) $3K_2SO_4,Pt_{10}O_{10}(SO_4)_2,34H_2O$. — Man mischt die wss. konz. k. Lsgg. beider Sulfate (die des Pt im Ueberschuß) und fällt mit Alkohol. E. Prost (*Bull. soc. chim.* [2] **46**, (1886) 160; *Bull. Acad. Belg.* [3] **11**, (1886) 414).

γ) $5K_2SO_4,Pt_{18}O_{22}(SO_4),34H_2O$. — Wie α). Prost. [Ber. Zahlen fehlen.]

β)	Berechnet	Prost. Gefunden		γ)	Prost. Gefunden
K	6.77	6.75		K	6.47
Pt	57.00	57.67		Pt	58.61
SO_4	13.88	13.66		SO_4	18.81
H_2O	17.71	17.28		H_2O	10.23

D. *Kaliumplatoamidosulfonat.* $K_2Pt(NH_2.SO_3)_4,2H_2O$. — 1. Man gibt zur h. Lsg. von cis-$K_2[PtCl_2(SO_3.NH_2)_2],2H_2O$ (2.86 g = 0.005 Mol. in 25 ccm W.) eine ebenfalls w. Lsg. von $AgNH_2SO_3$ (2.04 g = 0.01 Mol. in 10 ccm W.), erwärmt ½ Stunde auf dem Wasserbade, wobei der zuerst gelbliche Nd. fast rein weiß wird, filtriert die h. Fl., läßt erkalten und krist. aus h. W. um. Ausbeute 90% der ber. — 2. Man gibt KNO_3 zur Lsg. von $Na_2Pt(NH_2SO_3)_4,xH_2O$ (erhalten aus $(NH_4)_2Pt(NH_2SO_3)_4,6H_2O$ und Na_2PtCl_6). — Farblose charakteristische kleine büschelförmig gruppierte luftbeständige Nadeln. Swl. in k. W.; l. in 10 T. sd. L. Ramberg u. St. Kallenberg (*Ber.* **45**, (1912) 1514).

	Berechnet	Ramberg u. Kallenberg. Gefunden		
K	11.27	11.19		
Pt	28.14	28.02	28.24	
N	8.08			8.00
S	18.49		18.25	
H_2O	5.19	5.36		

V. Platin, Kalium und Fluor. *Kaliumplatinifluorid.* — Man fällt KFl-Lsg. durch unzureichendes H_2PtCl_6, gießt vom K_2PtCl_6 ab und verdampft. — Dunkelbraun. Zerfließlich. Unl. in Alkohol. Berzelius.

VI. Platin, Kalium und Chlor. VI^a. Kaliumplatinchloride. A. *Kaliumplatochlorid. Kaliumchloroplatinit.* K_2PtCl_4. — Das zwischen Papier getrocknete ist noch etwas wasserhaltig [S. 770]. Nilson. — Bildungswärme aus Pt, Cl_2, 2KCl +45170 cal. J. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 452).

Darstellung: 1. Aus der Mutterlauge verschiedener zerfließlicher Chloroplatinite (wie der des Li, Na, Mg) nach Zusatz von KCl beim frei-

willigen Verdunsten. Zur Analyse bei 100° getrocknet. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 13; *Nova Acta Upsal.* [3] 9ᵃ, (1877) XV, 17; *J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 263). — 2. Man wandelt H_2PtCl_6 durch Erhitzen in H_2PtCl_4 um und versetzt mit KCl. MAGNUS (*Pogg.* **14**, (1828) 214). Durch diese Methode (Erhitzen des H_2PtCl_6 auf 250° bis 300°) ist eine völlige Umwandlung nur schwierig erreichbar, C. LEA (*Am. J. sci.* (*Sill*) [3] 48, (1894) 398), erhält man (Erhitzen in Phenanthren-Dampf) fast nie ein einheitliches Produkt. H. WOLFFRAM (*Ueber aethylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg* **1900**, 14). — 3. Man leitet H_2S in K_2PtCl_6-Lsg. einige Minuten ein, bis die Hälfte des Pt abgeschieden ist, filtriert und dampft ein. BOETTGER (*J. prakt. Chem.* **91**, (1864) 251). — 4. Man leitet durch die Lsg. von 50 g $H_2PtCl_6,6H_2O$ in 100 g W. bei Wasserbadtemp. so lange einen schnellen Strom von gewaschenem SO_2, bis eine Probe mit konz. NH_4Cl-Lsg. kein $(NH_4)_2PtCl_6$ mehr absetzt, läßt erkalten, fügt unter Umrühren eine h. Lsg. von 25 g KCl in 50 g W. zu, läßt 24 Stunden stehen, saugt ab, wäscht mit sehr wenig W. und dann mit A. bis zum Verschwinden der sauren Rk. und trocknet bei gewöhnlicher Temp. unter Lichtabschluß. Ausbeute 93%. HERAEUS bei P. KLASON (*Ber.* **37**, (1904) 1360); PIZZIGHELLI u. HÜBL (*Encyklop. Photographie*, Heft 15, 83) bei M. GRÖGER (*Z. angew. Chem.* **1897**, 154). S. a. L. WÖHLER u. W. FREY (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 133). Beste Methode, wenn SO_2 nicht im Ueberschuß vorhanden ist. C. W. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 351). Es ist sehr schwer, genau den Endpunkt der Reduktion des H_2PtCl_6 abzupassen. LEA; WOLFFRAM. Ausbeute 66.9 bzw. 67.7%. Das K_2PtCl_4 enthält etwas $KHSO_4$ und KCl. Reinigt man durch Umkristallisieren, so fällt die Ausbeute bis auf 60%. GRÖGER. — 5. Man leitet durch mehrere Kolben mit K_2PtCl_6-Lsg. bei Siedehitze nicht überschüssiges SO_2 und konz. durch Eindampfen. Bedeutend einfacher leitet man einen schnellen Strom von SO_2 in eine Aufschwemmung von K_2PtCl_6 in sd. wss. $PtCl_4$-Lsg. Die Reduktion erfolgt ziemlich schnell, besonders, wenn man frisch gefälltes feinkristallinisches K_2PtCl_6 (wie es in der Kälte aus konz. $PtCl_4$-Lsg. erhalten wird) anwendet. Man unterbricht das Einleiten, wenn am Boden des Kolbens die letzten Spuren eines Nd. verschwunden sind, filtriert die konz. dunkelrote Lsg., dampft ein wenig ein und läßt stehen. Von Spuren K_2PtCl_6 durch nochmaliges Umkristallisieren zu reinigen. RUDELIUS (*Platinapropylsulfinföreningar, Dissert., Lund*, 1886, 3); nach N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] **50**, (1894) 483). So am besten darzustellen. KURNAKOFF. Besser ist (4), da K_2PtCl_6 von SO_2 viel langsamer reduziert wird als H_2PtCl_6, und eine saure Lsg. von K_2PtCl_4 sich (außer in der Leere) nicht unzers. konzentrieren läßt. KLASON. Besser kocht man mit gesättigtem wss. SO_2, das man in Anteilen, um eine zu weit gehende Reduktion zu vermeiden, zusetzt. J. PETRÉN (*Om Platinaetylselenföreningar, Dissert., Lund* 1898, 9). — 6. Man tropft zu 10 g K_2PtCl_6 in 50 g lebhaft sd. W. schnell eine $K_2S_2O_4$-Lsg. (erhalten durch Schütteln einer Lsg. von 10 g $KHSO_3$ in 150 g W. mit 5 g Zinkstaub und Filtrieren), bis K_2PtCl_6 verschwindet, verdampft die rote Lsg. bis zur B. einer Kristallhaut, läßt erkalten und krist. zur Entfernung des anhaftenden K_2SO_4 dreimal um. Ausbeute 65%. Gibt man, nachdem das K_2PtCl_6 in der sd. Fl. verschwunden ist, noch weiter $K_2S_2O_4$ zu, so wird die rote Lsg. schnell blasser, färbt sich dann gelblich und gibt bei großem Ueberschuß an $K_2S_2O_4$ einen orangegelben flockigen Nd., der nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen unter Hinterlassung von Platinschwarz SO_2 abgibt und mit verd. HCl eine dunkelbraune Lsg. liefert. GRÖGER. — 7. Man erhitzt K_2PtCl_6 (12 g) mit $HKSO_3$-Lsg. (9 g in 160 ccm W.) auf dem Wasserbade 10 bis 12 Stunden und verdunstet, wenn die Lsg. rein rot geworden ist, nach dem Filtrieren bis zum Kristallisationspunkt. Krist. rotes K_2PtCl_4 mit den andern Salzen zusammen aus, so löst man in der Wärme in wenig W., das mit KCl gesättigt ist, und läßt kristallisieren. LEA. So erhält man in 3 Kristallisationen 8 g Kristalle, die erst nach dreimaligem Umkristallisieren völlig frei von K_2SO_4 sind, wodurch sich die Ausbeute auf 6.45 g = 63% vermindert. GRÖGER. Oder man kocht vom (Eintritt des Siedens an ge-

rechnet) 300 ccm W., 24 g K_2PtCl_6 und je 12 g $KHSO_3$ (nicht $NaHSO_3$ [Näheres im Original]) und KCl 25 Minuten scharf, läßt erkalten, filtriert, wenn nötig, und läßt 1 bis 2 Tage in einer flachen Glas- oder Porzellanschale kristallisieren. LEA (*a. a. O.*, 400). Ausbeute nach dem Umkristallisieren 59%. GRÖGER. — 8. Man erhitzt 10 g K_2PtCl_6 mit 2 (oder mehr) g K_3PO_2 und 600 ccm W. sehr gelinde im Kolben, am besten bei 66° bis 70° [Apparatur zur Erreichung und Aufrechterhaltung dieser Temp. im Original], 10 bis 12 Stunden lang, wobei die Lsg. auf nicht weniger als die Hälfte eindampfen darf, und läßt, wenn die Farbe der Fl. rein rubinrot geworden ist, freiwillig weiter verdunsten. Durch Verdunsten in der Hitze kann die Reduktion leicht zu weit gehen. Oder man erhitzt eine Lsg. von 1 T. K_2PtCl_6 in 30 T. W. mit $^1/_9$ des Gewichts K_3PO_2 etwa 18 bis 20 Stunden auf 80° bis 90° (auf dem Wasserbad) und läßt freiwillig kristallisieren. Bei 100° ist die Reduktion in etwa 15 Minuten beendigt, geht aber sehr leicht zu weit, sodaß die Fl. plötzlich braun wird. LEA (*a. a. O.*, 398, 399). — 9. Man verfährt wie nach Darst. (5) bei H_2PtCl_4 [S. 297]. Fast theoretische Ausbeute. L. PIGEON (*Compt. rend.* **120**, (1895) 682). — 10. Man schwemmt K_2PtCl_6 in einer Menge W. auf, die selbst in der Hitze nicht völlig löst (z. B. 1 l auf 100 g K_2PtCl_6 oder noch weniger), fügt auf je 1 Mol. K_2PtCl_6 1 Mol. $K_2C_2O_4,H_2O$ hinzu (37 g $K_2C_2O_4,H_2O$ auf 100 g K_2PtCl_6), bringt zum Sieden, wobei sich $K_2C_2O_4,H_2O$ löst und den jeweils gel. Teil des K_2PtCl_6 allmählich unter Rotfärbung der vorher dunkelgelben Lsg. reduziert, und läßt erkalten. Die Ausbeute des ersten Anschusses hängt von der durch das Kochen erreichten Konz. der Lsg. ab und beträgt im günstigen Falle über 80% der ber. Durch A. läßt sich aus der Mutterlauge der Rest quantitativ fällen. M. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 883). Man kocht (bis 100 g) K_2PtCl_6 mit der zehnfachen Gewichtsmenge W. und 1 Mol. $K_2C_2O_4,H_2O$ (37 g auf 100 g) im nicht zu kleinen Rundkolben 24 bis 36 Stunden am Rückflußkühler, bis sich beim Erkalten nichts mehr ausscheidet (ist dies noch der Fall, so fügt man weiter 0,5 bis 1.0 g $K_2C_2O_4.H_2O$ hinzu, da ein geringer Ueberschuß nichts schadet, und kocht noch einige Stunden), filtriert die erkaltete dunkelrote Lsg., dampft in einer Kristallisierschale auf dem Wasserbade bis auf $^1/_3$ bis $^1/_4$ des ursprünglichen Vol. ein, läßt durch Erkalten den größten Teil kristallisieren, dampft vorsichtig weiter ein und krist. zur völligen Reinigung aus W. um. Ausbeute bis 90%. WOLFFRAM (*Dissert.*, 16). Die Ueberführung von K_2PtCl_6 in K_2PtCl_4 durch Kochen mit $K_2C_2O_4,H_2O$ in aequimolekularen Mengen beruht auf einer katalytischen Wrkg. von Ir. Erhitzt man 500 g reines K_2PtCl_6 12 Stunden mit 5 l W. und der ber. Menge $K_2C_2O_4,H_2O$, so behält die Lsg. ihre Farbe. Nach Zusatz von 20 ccm 10%ig. Ir enthaltender Pt-Lsg. fängt sofort Entw. von CO_2 an und ist die Rk. in wenigen Stunden vollendet. Bei Ggw. erheblicher Mengen Ir ist die Entw. von CO_2 stürmisch. KLASON (*a. a. O.*, 1361). — 11. Man reibt feuchtes K_2PtCl_6 mit W. zu einem dicken Brei an, fügt zur w. (nicht sd.) M. allmählich gefälltes CuCl in etwas weniger als der ber. Menge, sodaß noch etwas K_2PtCl_6 unzers. in der fast schwarzen Fl. aufgeschwemmt bleibt, filtriert noch h., läßt unter Bewegung kristallisieren, saugt die Mutterlauge nach dem Erkalten ab und wäscht auf dem Filter mit konz. A., ohne die Wasch-Fl. zur Mutterlauge zu geben. Ausbeute 70 bis 80%. Die Mutterlauge dampft man zur Hälfte oder zum Drittel ein (nicht bei Siede-Temp.), filtriert und kühlt ab, worauf ein weiterer Teil der Verb. ausfällt, den man ebenfalls mit A. wäscht. Aus der Mutterlauge scheidet man den Rest der Verb. durch konz. A. ab. Nach einmaligem Umkristallisieren sind die Kristalle völlig rein. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 295). Man gibt zu K_2PtCl_6, das aus konz. H_2PtCl_6 frisch gefällt ist, im Kolben auf dem Wasserbade möglichst wenig überschüssiges CuCl, das mit einer etwa dem sechsfachen Gew. des Pt entsprechenden Menge W. angerührt ist, filtriert, wenn kein unverändertes K_2PtCl_6 mehr übrig ist, läßt abkühlen, filtriert vom CuCl ab, fällt mit dem vierfachen Vol. A., wäscht an

der Pumpe mit A., bis er sich nicht mehr grünlich färbt, dann mit abs. A. und trocknet an der Pumpe oder durch Ausbreiten auf Glas bei gewöhnlicher Temp. Durch Trocknen bei höherer Temp. wird ein Teil des Salzes reduziert. Ebenso erfolgt leicht Reduktion, wenn von Anfang an nicht genügend W. vorhanden ist, um die gesamte Salzmenge in Lsg. zu erhalten. Von verunreinigendem CuCl reinigt man das K_2PtCl_4 am leichtesten durch Aufschwemmen mit A., aus dem es sich viel schneller als das CuCl absetzt. E. KOEFOED (*Studier i Platoforbindelserne, Kopenhagen* 1888, 14, Anmerkung; *Danske Vidensk. Selsk. Skrifter* [6] (naturvid. og mathem. Afdel.) 4, (1886,88) 414, Anmerkung). Bei der Darst. nach THOMSEN erfolgt leicht Rückverwandlung in K_2PtCl_6, wohl noch abhängiger von der Konz. der Lsg. als von der Temp., LEA (*a. a. O.*, 398), WOLFFRAM (*Dissert.*, 14), und außerdem Verunreinigung durch $CuCl_2$. WOLFFRAM. Die verbrauchte Menge CuCl muß größer sein als der Gleichung $K_2PtCl_6 + 2CuCl = K_2PtCl_4 + 2CuCl_2$ entspricht, wenn nicht allzuviel K_2PtCl_6 unverändert bleiben soll. Ein Teil des CuCl geht durch die Einw. der Luft in unl. basisches Cuprichlorid über, und die ziemliche Menge Nd. hält einen beträchtlichen Teil der konz. K_2PtCl_4-Lsg. zurück, die nicht gewonnen werden kann, weil beim Verdampfen der Waschwässer K_2PtCl_6 zurückgebildet wird. In der Mutterlauge vom abgeschiedenen K_2PtCl_4 ist noch viel von der Verb. gel. Ausbeute 50%. GRÖGER (*a. a. O.*, 152). — 12. Man schüttelt in einem Fläschchen mit eingeschliffenem Glasstöpsel eine Lsg. von 8 g $CuCl_2$, $2H_2O$ in 100 g k. W. kräftig mit 1.4 g Zinkstaub, fügt, nachdem ein gleichmäßiger Nd. von CuCl entstanden ist, 10 g fein zerriebenes K_2PtCl_6 zu, schüttelt, versetzt mit 5 g ZnO, schüttelt, bis die gelben Körnchen des K_2PtCl_6 verschwunden sind, filtriert von basischem Cuprichlorid und etwas überschüssigem ZnO ab, wäscht mit k. W. aus, säuert Filtrat und Waschwässer mit wenigen Tropfen HCl an (um die B. von basischem Zinkchlorid zu vermeiden), verdampft auf dem Wasserbade bis zur eben eintretenden B. einer Kristallhaut, läßt erkalten und auf einem Trichter die Mutterlauge abtropfen, verdampft sie wieder auf dem Wasserbade bis zur B. einer Kristallhaut, läßt erkalten, wäscht diese Kristalle auf demselben Filter wie die ersten (aus der Mutterlauge fällt man zweckmäßig Pt als Schwarz durch Zinkstaub aus) an der Pumpe mit etwas salzsäurehaltigem und dann mit reinem A., läßt im Dunkeln bei gewöhnlicher Temp. trocknen und krist. aus dem fünffachen Gew. k. W. um. Ausbeute 70 bis 76%. GRÖGER (*a. a. O.*, 153).

Eigenschaften: Nach (1) rubinrote vierseitige Prismen, NILSON; nach (2) rote Säulen, aus wss. Lsg. durch A. rosenrote zarte Kristallfasern, MAGNUS; nach (3) braungelbrötliche vierseitige Prismen, BOETTGER; nach (7), (8) und (12) rubinrote Prismen. LEA; GRÖGER. Tetragonal bipyramidal. a : c = 1 : 0.4161. Lange Prismen von m{1$\bar{1}$0} mit c{001}, o{111}. (111) : (1$\bar{1}$1) = *42° 2′; (111) : (110) = 59° 32′. Schwingungen senkrecht c etwas heller mit grünlichem Stich als parallel c. NORDENSKIÖLD (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* 2, (1874) II). S. a. STRENG (*N. Jahrb. Miner.* 1888 II, 142). Nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1906, I, 351). D. 3.291 bis 3.306. F. W. CLARKE (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 16, (1878) 206; *Ber.* 11, (1878) 1504). — Luftbeständig. Verliert über H_2SO_4 oder bei 100° langsam etwa 1% H_2O, das durch Pressen zwischen Löschpapier nicht entfernt werden kann. Decrepitiert, nicht so getrocknet, beim Erhitzen. NILSON. — Das trockne addiert im Eudiometer kein NH_3. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 183).

Ll. in W. mit rotgelber Farbe, MAGNUS, 1 T. in 108 T. W. von 16°, in 19 T. sd. Wasser. W. CROOKES (*Chem. N.* 9, (1864) 37). Lösungswärme — 12.220 cal. THOMSEN (*a. a. O.*, 442). D_4^{20} und Mol.-Vol. v_m der p% K_2PtCl_4 enthaltenden Lsgg. nach I. TRAUBE (*Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 38):

p	2.791	4.349	6.958	8.973
$D._4^{20}$	1.01962	1.03221	1.05395	1.07120
v_m	103.5	101.2	100.0	100.2

Gefrierpunktserniedrigungen d von p%ig. Lsgg. und daraus ber. Mol.-Geww. M nach J. PETERSEN (*Z. physik. Chem.* **10**, (1892) 580):

p	1.150	2.532	3.147	7.715
d	0.145	0.290	0.355	0.900
M	357	395	399	386

Koeffizient i von VAN'T HOFF für Lsgg. der Verd. v (1 auf 1 g-Mol.), ber. nach $i = t/18.5$ (aus der Gefrierpunktserniedrigung): i_1, und nach $i = 1 + (k - 1)\alpha$ (aus der Leitfähigkeit): i_2, nach PETERSEN (*a. a. O.*, 584):

v	2	2.7	5	6.6	8.2	10	18	50	100	1000
i_1		2.62		2.53	2.57		2.83			
i_2	2.32		2.46			2.56		2.76	2.82	2.96

— Magnetische Susceptibilität (bezogen auf die Einheit der M.) $m = -0.356 \times 10^{-6}$, molekularer Magnetismus $s = -147.74 \times 10^{-6}$. E. FEYTIS (*Compt. rend.* **152**, (1911) 711). — Leitfähigkeit μ bei den Verdd. v (1 auf 1 g Mol.) bei 25° nach A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 55; s. a. **14**, (1894) 507):

v	250	500	1000	2000
μ	251.6	260.4	267.6	279.3

NH_3 scheidet unter Entfärbung der Fl. grünes $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ ab. LANG. KOH verändert die k. oder h. Lsg. nicht; K_2CO_3 und Na_2CO_3 erzeugen einen schwarzen sich langsam absetzenden Nd.; $(NH_4)_2CO_3$ entfärbt in der Hitze. LANG (*Om några nya Platinaoxydulföreningar, Upsala* 1861, 24). — Ueberschüssiges KNO_2 verwandelt beim Sieden in Platonitrit. 2 Mol. KNO_2 auf 1 Mol. K_2PtCl_4 liefern beim Digerieren in der Wärme eine gelbe Fl., die stark konz. werden kann, ohne beim Erkalten einen kristallinischen Nd. zu geben, die also das Pt im Zustande von sll. Chloronitro-Verbb. enthalten muß; erst nach langem Konz. fällt $K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$ aus, vermengt mit überschüssigem KCl, das die gleiche Löslichkeit hat und daher schwierig zu trennen ist. Bei Einw. von $K_2Pt(NO_2)_4$ statt KNO_2 wird das $K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$ rein erhalten. M. VÈZES (*Ann. Chem. Phys.* [6] **29**, (1893) 175). — H_2S färbt in der Kälte braunschwarz und fällt beim Erwärmen schwarz. $(NH_4)HS$ fällt schwarz. $SnCl_2$ färbt tief rot. $HgNO_3$ liefert unter Entfärbung der Fl. einen braunen Nd. LANG. — Diaethylamin gibt in der wss. Lsg. einen Nd. von überwiegend Platinschwarz. Dimethylamin bildet $[Pt((CH_3)_2NH)_2Cl_2]$ [s. dieses, S. 549]. E. KOEFOED (*Om nogle Nitroso-Platinammoniakforbindelser, Dissert., Kopenhagen* 1894, 59). Allylalkohol färbt die rote Lsg. hellgelb und bildet $[Pt(C_3H_5OH)Cl_3]K$. [Näheres s. bei diesem, S. 659.] E. BIILMANN (*Ber.* **33**, (1900) 2198). Acetamid liefert beim Erwärmen blaue und violette Farbstoffe, die Pt enthalten und in W., A. und Chloroform l. sind. Auch andre aliphatische Amide (Propionamid, Butyramid, Capronamid) und einige Imide (Succinimid, Phtalimid) geben blaue Verbb. N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] **51**, (1895) 249 [II]). Thioharnstoff (U) liefert Verbb. $PtCl_2$,1,2 oder 4 U [s. den Hinweis auf S. 358], in der Wärme und bei überschüssigem U die Verb. $PtCl_2,4U$; in der Kälte und bei überschüssigem K_2PtCl_4 dagegen $PtCl_2,2U$ und $PtCl_2,U$. N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] **50**, (1894) 483). Guanidin oder Guanidinkarbonat erzeugt in der sd. Lsg. einen grünlichschwarzen Nd. von PtO, der in HCl mit rotbrauner Farbe l. ist. KURNAKOFF (II, 236).

			nach	NILSON. (1)	MAGNUS. (2)
2KCl	149.2	35.68		35.63	35.79
Pt	198.0	47.35		46.80	46.74
2Cl	71.0	16.97		17.57	17.47
$2KCl,PtCl_2$	418.2	100.00		100.00	100.00

B. *Kaliumplatinichlorid. Kaliumchloroplatinat.* K_2PtCl_6. — Formulierung im Hinblick auf die Platiake: S. H. Cl. Briggs (*Proc. Chem. Soc.* 24, 94; *J. Chem. Soc.* **93**, 1564; *C.-B.* **1908** II, 1337); J. A. N. Friend (*Proc. Chem. Soc.* 24, 122; *J. Chem. Soc.* **93**, 1006; *C.-B.* **1908** II, 338). — Das meist vorhandene H_2O ist wahrscheinlich zum Teil als Hydroxyd zugegen und nicht gänzlich als Kristallwasser. W. Dittmar u. J. M'Arthur (*Trans. Edinb. Soc.* **33**, (1888) 578). Man erhält das Salz nach Bunsen in abs. wasserfreiem Zustande, wenn man es aus einer sehr verd. Lsg. darstellt und es nicht kristallisieren läßt. Stas (*a. a. O.*, 265). Ein Anflug von Feuchtigkeit wurde nach Reduktion mit H stets erhalten. K. Seubert (*Ann.* 207, (1881) 6). Das auf 400° in trockner Luft erhitzte kann kaum noch H_2O enthalten. Archibald (*a. a. O.*, 185). — Bildungswärme aus Pt, 4Cl, 2KCl + 89000 cal., aus K_2PtCl_4-Lsg. und Cl-Gas + 42790 cal., J. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 450, 449); aus $PtCl_4$ + 2KCl fest + 29700 cal., in Lsg. + 23530 cal. L. Pigeon (*Compt. rend.* **110**, (1890) 80; **112**, (1891) 793).

Darstellung: 1. Darst. von völlig reinem: Man löst Pt [s. bei dessen Reinigung, S. 32] anodisch in HCl [Apparatur im Original] mit 8 Amp. und 110 Volt, leitet Cl durch die Lsg., verd., bis der Gehalt an Pt 1.5 % beträgt, gießt die Lsg. unter fortwährendem Umrühren in verd. KCl-Lsg., wäscht sorgfältig mit W. und A. und trocknet möglichst vollständig. E. H. Archibald (*Proc. Edinb. Soc.* 29, (1908/09) VIII; *Z. anorg. Chem.* **60**, (1910) 180). — 2. Zwecks Best. des At.-Gew. von Pt: (a) Man löst reinen Platinschwamm (erhalten aus der Lsg. von (5) durch Reduktion mit H bei 180°, Dekantieren mit W. und Glühen im Platintiegel; nach dem Trocknen bei 100° bis 120° erhält man ein staubiges feines Pulver [von fast kolloiden Eigenschaften]) in verd. Königswasser, dampft die Lsg. mehrmals mit konz. HCl ab, nimmt mit angesäuertem W. auf, konz. unter Einleiten von Cl, bis die Fl. beim Erkalten zu einer großstrahligen Kristallmasse erstarrt, filtriert durch Absaugen, löst in salzsäurehaltigem W., verd. auf 2 l, kühlt in Eiswasser, gießt in eine ebenfalls abgekühlte Lsg. von 120 g KCl, zieht die überstehende reine Fl. ab und dekantiert mit reinem W. [Näheres darüber im Original.] (b) Man löst aus (a) durch Reduktion mit H erhaltenen Platinschwamm in konz. HCl auf dem Wasserbad unter fortwährendem Einleiten von Cl und verfährt, nachdem das anfangs gebildete $PtCl_2$ (das man durch Eindampfen der dunklen Lsg. als feines braunes Pulver erhalten kann) völlig in $PtCl_4$ übergegangen ist, wie bei (a), doch mit etwas größerem Ueberschuß an KCl. (c) Man löst durch Reduktion von (b) erhaltenes Pt (78 g) in verd. Königswasser, dampft unter Einleiten von Cl wiederholt auf dem Wasserbade mit konz. HCl ab, verd. mit W. (je 34.5 g Pt auf 1200 ccm), gibt zu der in Eiswasser abgekühlten Lsg. eine ebensolche von 50 g KCl in 1200 ccm und wäscht durch Dekantieren mit angesäuertem in Eiswasser gekühltem Wasser. K. Seubert (*Ann.* **207**, (1881) 11). — 3. Darst. von völlig reinem für At.-Gew.-Bestt: Man löst reines Pt in Königswasser, dampft die Lsg. wiederholt mit konz. HCl ein, verd. mit W., konz. unter fortwährendem Einleiten von Cl, fällt mit ungenügender Menge NH_4Cl und wiederholt dies dreimal mit den jeweiligen Filtraten, glüht die getrockneten Ndd., kocht das Pt mit HCl aus, wäscht mit W., glüht, wägt, löst in Königswasser und dampft mehrmals mit konz. HCl ab, versetzt den Rückstand mit W., dampft im Cl-Strom ein und verd. mit der 25-fachen Menge W., löst die zur Fällung nötige Menge KCl im 25-fachen Gew. W. und gießt die Lsg. unter Umrühren in die mit Eiswasser gekühlte $PtCl_4$-Lsg., dekantiert wiederholt mit W., saugt an der Pumpe ab und trocknet bei 150° im Luftbad. W. Halberstadt (*Ber.* **17**, (1884) 2965). — 4. Man behandelt Platinschnitzel zunächst bei gewöhnlicher Temp., dann bei 100°, solange sich noch etwas löst, mit Königswasser (n. HNO_3, in der man bei gewöhnlicher Temp. so viel HCl kondensiert wie sich löst), dekantiert die saure Lsg. mit einem Heber, löst

den ungel. Rest des Metalls in derselben Weise, dampft zum Sirup ein, löst das bräunliche Chlorid im fünf- bis sechsfachen Gew. W., schüttelt 1/4 Stde. lebhaft mit reinem $Ca(OH)_2$ [s. S. 28 unter 5.], filtriert die nunmehr gelbe Lsg. vom voluminösen bräunlichen Rückstand (viel Ir, Fe und Ca) ab, schüttelt nochmals mit $Ca(OH)_2$, filtriert, säuert mit HCl an, gießt in eine von fremden Metallen befreite gesättigte KCl-Lsg., wäscht mit KCl-Lsg., bis sich im Waschwasser spektralanalytisch kein Ca mehr nachweisen läßt, schm. das getrocknete K_2PtCl_6 mit dem doppelten Gew. eines Gemenges gleicher Teile von K_2CO_3 und Na_2CO_3 in einem großen Platingefäß bei möglichst niedriger Temp., laugt die M. mit reinem W. aus, digeriert das Ungel. in der Wärme mit verd. HCl, solange diese noch Na und K entzieht, und löst in sehr verd. Königswasser (so verd., daß es nur bei 100° angreift), behandelt die Lsg. nochmals mit KCl, schm. das K_2PtCl_6 von neuem und verfährt wieder wie oben, dampft in einem Ballon aus säurebeständigem Glase zur Trockne, löst den bräunlichen Rückstand im zehnfachen Gew. W., gießt die schön dunkelgelbe Lsg. unter fortwährendem Schütteln in eine überschüssige Lsg. von reinem aus $KClO_3$ bereitetem KCl, wäscht mit k. W., bis das Waschwasser nach dem Eindampfen und Abkühlen konz. $PtCl_4$-Lsg. nicht mehr fällt, kocht im großen Platinkessel zur Entfernung etwa noch vorhandener leichter löslicher Fremdstoffe eine Stunde lang langsam mit W., dekantiert und wiederholt dieses Auskochen, löst durch Kochen mit den nötigen Mengen W. zuerst 1/3 [α], dann 2/3 [β] des zurückgebliebenen K_2PtCl_6, läßt die Lsgg. kristallisieren und sammelt und trocknet getrennt diese zwei Fraktionen und die dritte des in dem Kessel zurückgebliebenen Salzes [γ]. Völlige Trocknung war nicht möglich, vielmehr wurde stets bei der Zers. bei 180° bis 300° W. erhalten. J. S. Stas (*Unterss. über die Gesetze der chem. Proportionen* . . ., übers. von L. Aronstein, *Leipzig* **1867**, 260). — 5. Man gießt eine konz. Lsg. von KCl in eine verd. von $PtCl_4$, wäscht den Nd. durch Dekantieren mit W., A. und wieder mit W. aus, bis das Waschwasser kaum noch merklich sauer reagiert, saugt ab und trocknet in der Leere über H_2SO_4, dann im Luftbad bei 150° bis 160°. Seubert. — 6. Man verdampft 500 ccm einer [nach Darst. (4) auf S. 301 erhaltenen] etwa 120 g Pt aufweisenden H_2PtCl_6-Lsg. in einer durch Glasstopfen verschlossenen Waschflasche bis etwa zur Hälfte unter Durchleiten von Cl (worauf die Lsg. ungefähr 100 g überschüssige HCl enthält), filtriert, verd. auf 1 l, gießt die Lsg. in feinem Strahl in eine solche von überschüssigem KCl (1/3 mehr als ber.), wobei man den Nd. durch Durchleiten von Luft gründlich aufrührt, saugt ab, wäscht mit W., A. und Ae. und trocknet durch allmähliches Erhitzen auf 400° unter Durchleiten von durch H_2SO_4 und P_2O_5 getrockneter Luft. W. A. Noyes u. H. C. P. Weber (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 15). — 7. Aus H_2PtCl_6 und KOH oder einem K-Salz. [Aeltere Angabe.] — Auf die Wichtigkeit und Schwierigkeit der völligen Entfernung der HNO_3 vor dem Fällen mit KCl bei den Darstt., die Königswasser zum Lösen des Pt verwenden, wiesen hin H. Precht (*Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 509); Dittmar u. M'Arthur; Noyes u. Weber; E. H. Archibald, W. G. Wilcox u. B. G. Buckley (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 750).

Eigenschaften des trocknen: Nach (4, α) und (4, β) viel dunkler gelb als nach (4, γ), Stas (*a. a. O.*, 264); nach (7) citronengelbes Kristallmehl, aus der wss. Lsg. pomeranzenfarbige Oktaeder. [Aeltere Angabe.] Aus verd. Lsg. beim Verdunsten grob kristallinisch, aus konz. fein pulvrig. U. Mk. besteht das grobkristallinische aus gewöhnlich aneinander haftenden Oktaedern, die dünne Platten bilden, das pulvrige aus merkwürdigen sternförmigen Kristallen, A. L. Winton (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 462), die beide zum regulären System gehören: die großen Kristalle normale

Oktaeder, die pulvrigen zu Stäbchen verzerrt, die sich unter 90°, parallel zu den Richtungen der isometrischen Achsen, schneiden. PENFIELD bei WINTON. Gewöhnlich nur Oktaeder. An den durch mikrochemische Rk. gebildeten Kristallen untergeordnet auch {100} und {110}. Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach o {111}. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 488). — D. 3.694, TSCHERMAK (*Ber. Wien. Akad.* [II] **45**, (1862) 608), 3.586, BOEDEKER, 3.499 ($D._4^{24}$), ARCHIBALD (*a. a. O.*, 191), 3.344 (gefälltes). H. SCHRÖDER (*Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg* **1873**, 6; *J. B.* **1879**, 32). Ueber das Mol.-Vol. s. R. ROMANIS (*Chem. N.* **49**, 273; *J. B.* **1884**, 78). — Kann in trockner Luft [in nicht reduzierender Atm., wenn es rein ist, während mit Königswasser dargestelltes schon bei 250° zers. wird, NOYES u. WEBER] ohne Zers. bis auf 400° erhitzt werden. ARCHIBALD (*a. a. O.*, 185). Wird durch heftiges Erhitzen, wobei es höchstens etwas Verknisterungswasser und außerdem nur Cl verliert, zu einem Gemenge von Pt und KCl. BERZELIUS. Erhitzt man nicht bis zum Schmelzen, so zers. sich nur ein Teil, und das abgeschiedene Pt bleibt nach dem Auswaschen mit sd. W. als schwarzes Pulver zurück. Schm. man es dagegen 1 Stunde lang, so ist das gesamte Pt in glänzende Blättchen verwandelt, die sich, im Verhältnis wie das KCl verdampft, zu einem Netze vereinigen. Aber auch nach langem Schmelzen bleibt etwas K_2PtCl_6 unzers., das sich neben dem KCl in h. W. löst. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 74, (1840) 213; *J. prakt. Chem.* 22, (1841) 22). Beim Glühen in H ist die Zers. vollständig. BERZELIUS. — Addiert (trocken) im Eudiometer kein NH_3, W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 183), jedoch langsam, indem es dabei weißlich wird, 11.83 Mol. CH_3NH_2 bzw. 6.193 Mol. $(CH_3)_2NH$, behält davon in der Leere 6.052 bzw. 5.176 Mol. und nimmt dann von neuem 5.92 bzw. 0.834 Mol. auf. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* **89**, (1914) 197 bzw. 204).

Löslichkeit: Wl. mit blaßgelber Farbe in W. und wss. Säuren, etwas besser l. beim Erhitzen. [Aeltere Angabe.] In 100 T. W. lösen sich bei t° nach G. KIRCHHOFF u. R. BUNSEN (*Pogg.* **113**, 337; *J. B.* **1861**, 180):

t°	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
T.	0.74	0.90	1.12	1.41	1.76	2.17	2.64	3.19	3.79	4.45	5.18

Nach CROOKES (*Chem. N.* 9, 205; *J. B.* **1864**, 256) lösen 100 T. W. bei 15° 0.926, bei 100° 5.26 T. Salz. Löslichkeit bei t° in 100 g W. nach ARCHIBALD, WILCOX u. BUCKLEY (*a. a. O.*, 752) [Kurve im Original]:

t°	2	16	25	35	48	59	68	78	92
g	0.4812	0.6718	0.8641	1.132	1.745	2.396	2.913	3.589	4.484

Lösungswärme —13760 cal. THOMSEN (*a. a. O.*, 441). Es lösen sich in je 100 Gew.-T. W. 0.628, in 5%ig. HCl 0.662, in 5%ig. $PtCl_4$-Lsg. 0.233, in $PtCl_4$-Lsg., die auf 1 ccm 0.05 g freie HCl und 0.05 g Pt enthält, 0.168, in H_2SO_4, die $^1/_2SO_3 = 40$ g auf 1 l enthält, 0.900. DITTMAR u. M'ARTHUR (*a. a. O.*, 609). Weniger l. in KCl-Lsg. als in W., in gesättigter fast gar nicht, SCHRÖTTER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **50**, 268; *J. B.* **1864**, 182), unl. in KCl. GIBBS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **31**, (1861) 70). In wss. KCl und NaCl der Konzz. p_1 und p_2 (g-Mol. auf 1 l) lösen sich bei 20° (p_1) bzw. 16° (p_2) nach ARCHIBALD, WILCOX u. BUCKLEY (*a. a. O.*, 757) [c = g K_2PtCl_6 auf 100 g Lsg.; Kurve und Theoretisches im Original]:

p_1	0.000	0.200	0.250	0.500	1.000	2.000	3.000	4.000	gesättigt
c	0.7742	0.0236	0.0207	0.0109	0.0046	0.0045	0.0043	0.0042	0.0034

p_2	0.000	0.050	0.100	0.250	0.500	0.750	1.000	2.000
c	0.672	0.700	0.729	0.758	0.775	0.791	0.805	0.834

— Sll. in mäßig w. wss. $Na_2S_2O_3$, das mit etwas NaOH versetzt ist. C. HIMLY (*J. Pharm.* **2**, (1842) 430; *Ann.* **43**, (1842) 152). — Unl. in Ae.

und Methylalkohol. P. ROHLAND (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 415, 416). Bei 66° sd. Methylalkohol löst 0.072 g auf 1 l bei 20°. M. PÉLIGOT (*Monit. scient.* [4] 6, (1892) I, 873). Die Löslichkeit (g K_2PtCl_6) in Methylalkohol (c_1) und Aethylalkohol (c_2) der Konzz. p (% des A. in W.) beträgt bei 20° nach ARCHIBALD, WILCOX u. BUCKLEY (*a. a. O.*, 755) [Kurve im Original]:

p	0.00	5.00	10.00	20.00	30.00	40.00
c_1	0.7742	0.535	0.412	0.2642	0.1831	0.1165
c_2	0.7742	0.491	0.372	0.218	0.134	0.076

p	50.00	60.00	70.00	80.00	90.00	100.00
c_1	0.0625	0.0325	0.0182	0.0124	0.0038	0.0027
c_2	0.0491	0.0265	0.0128	0.0085	0.0025	0.0009

L. in 12083 T. A. von 97.5%, 3775 T. von 76%, 1053 T. von 55%, R. FRESENIUS (*Anleit. zur quant. chem. Analyse, Braunschweig* 1846; *Ann.* 59, (1846) 117), in 42600 T. abs., 37300 T. 96%ig., 26400 T. 80%ig. A., H. PRECHT (*Z. anal. Chem.* 18, (1879) 514), bei Ggw. von etwas HCl in 1835 T. A. von 76%. FRESENIUS. — Löslichkeit (c = g in 100 g der Lsg.) in A. der Konzz. p (% A. in W.) nach PÉLIGOT [angegeben von ARCHIBALD, WILCOX u. BUCKLEY nach den Kurven, in denen PÉLIGOT seine Ergebnisse niederlegte]:

p	0.00	10.00	20.00	30.00	40.00	50.00	60.00	70.00	80.00	90.00
c	0.75	0.5	0.35	0.28	0.14	0.12	0.08	0.06	0.05	0.02

In Isobutylalkohol der Konz. 8.20 und in gesättigtem lösen sich 0.625 und 0.318 g K_2PtCl_6. ARCHIBALD, WILCOX u. BUCKLEY (*a. a. O.*, 755).

Eigenschaften der Lösungen: D_4^{20} und Mol.-Vol. v_m der wss. Lsg. mit p% K_2PtCl_6 nach I. TRAUBE (*Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 38):

p	0.874	0.919	0.930
D_4^{20}	1.00408	1.00445	1.00457
v_m	163.5	159.9	157.6

— Lichtbrechungskoeffizient μ einer 13.375%ig. Lsg. (mit $D_4^{17.9}$ = 1.11225) für Li 1.34770, Na 1.35021; Mol.-Refraktion für Na $\frac{\mu-1}{D}$ M (wo M = Mol.-Gew.) = 80.5. Danach liegt in der Verb. die Atomrefraktion des Pt bei 24.7. [Näheres im Original.] N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 52, (1895) 515). — Magnetische Suszeptibilität (bezogen auf die Einheit der M.) m = -0.393×10^{-6}, molekularer Magnetismus s = -191×10^{-6}. E. FEYTIS (*Compt. rend.* 152, (1911) 710). — Mol. Leitfähigkeit (μ) einer 1 g Mol. auf 1000 l enthaltenden Lsg. bei 25° 256.8, A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* 14, (1894) 507), von Lsgg. der Verd. v (1 auf 1 g-Aeq.) nach P. WALDEN (*Z. physik. Chem.* 2, (1887) 76):

v	32	64	128	256	512	1024
μ	108.5	114.4	119.1	122.7	125.7	125.4

Befindet sich (auf Grund von Diffusionsversuchen [Näheres im Original]) in der wss. Lsg. als Doppelsalz. FR. RÜDORFF (*Ber.* 21, (1888) 3048).

Die Lsg. wird nach W. A. NOYES (mit WEBER) beim Kochen sauer, sehr langsam bei gewöhnlicher Temp. ARCHIBALD, WILCOX u. BUCKLEY (*a. a. O.*, 752). Während Erhitzen eine Lsg. in 1000 T. W. in 1 bis 2 Stdn. nicht merklich verändert, trübt es eine Lsg. in 10000 T. W. fast sofort und immer mehr, bis sie nach einigen Stunden fast undurchsichtig geworden ist. Erhitzt man unter zeitweiser Zugabe von W. noch einige Tage weiter, so bildet sich (schneller bei größerem Wasserzusatz) ein Nd. und die Fl. wird teilweise klar. Die Gleichungen der Rk. sind $K_2PtCl_6 = 2KCl + PtCl_4$ und

$2PtCl_4 + 6H_2O = 2PtCl + 6HCl + 3H_2O_2$. [Ueber $PtCl,xH_2O$ s. S. 286.] E. Sonstadt (*Proc. Chem. Soc.* **14**, (1898) 25). Aehnlich, doch schwächer, wie Erhitzen, wirkt direktes Sonnenlicht auf verd. Lsg. ein. Sonstadt (*a. a. O.*, 179). — KOH und wenig W. bilden beim Erhitzen eine klare Fl., die sich erst bei beginnendem Glühen unter Abscheidung von PtO_2 zers. Die h. gesättigte Lsg. in KOH scheidet nach dem Erkalten erst auf Zusatz von HCl das Salz wieder ab. H. Rose. — Die h. verd. Lsg. gibt mit einer ebensolchen von 4 Mol. KNO_2 eine gelbe Fl., die beim Erhitzen nitrose Dämpfe entwickelt und trotz starker Konz. beim Erkalten keinen Nd. gibt, das Pt also im Zustande von sll. Chloronitro-Verbb. enthalten muß. Erst nach langem Konz. fällt $K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$ aus, vermengt mit überschüssigem KCl, das die gleiche Löslichkeit hat und daher schwierig zu trennen ist. $K_2Pt(NO_2)_4$ liefert reines $K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$. M. Vèzes (*Ann. Chim. Phys.* [6] **29**, (1893) 176). — Die Lsg. in wss. $Na_2S_2O_3$ bildet in der Siedehitze PtS_2 und freie H_2SO_4. Ist $Na_2S_2O_3$ überschüssig, so fällt HCl das Pt beim Erwärmen vollständig aus. Himly. — NH_4Cl-Lsg. zers. sehr wenig, A. L. Winton u. H. J. Wheeler (*Chem. N.* **77**, 263; *C.-B.* **1898** II, 315), je nach der Temp. und Dauer der Einw. mehr oder weniger bedeutend. Finkener bei H. Haefcke (*Chem. Ztg.* **20**, 88; *C.-B.* **1896** I, 726). [S. hierzu und überhaupt zum chemischen Verhalten des K_2PtCl_6 die unter b) auf S. 234 angegebene Literatur.] Ueberschüssiges fein verteiltes Co reduziert zu einem schwarzen Pulver von metallischem Pt. [Näheres im Original.] L. Pigeon (*Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, (1894) 466).

Analysen: Aus h. W. umkrist. enthält O anstelle eines Teils des Cl. [Ausführliche Angaben im Original.] Dittmar u. M'Arthur (*a. a. O.*, 581). Kann unter gewissen Umständen (besonders bei Ggw. von N-Verbb.) mit $K_2Pt(NO_2)Cl_5$ [S. 779] verunreinigt sein, ohne daß das im Aussehen der Verb. oder an den Analysenzahlen [die ber. sehr nahe beieinander liegenden Werte für beide Verbb. s. im Original] erkennbar wird. M. Vèzes (*Compt. rend.* **110**, (1890) 758).

	Berechnet	Seubert.	Halberstadt. Gefunden					
		nach (2, c) u. (5)	(3, α)		(3, β)		(3, γ)	
Pt	40.51		40.076	40.073	40.103	40.105	40.101	40.090
KCl	30.52	30.685	30.621	30.676	30.661	30.673	30.699	30.656

			Halberstadt. (3, δ)	Berzelius. (7)	Wurzer. (7)
2KCl	149.2	30.52	30.676	30.58	29.06
Pt	198	40.51	40.121	40.43	
4Cl	142	28.97		28.99	
$2KCl,PtCl_4$	489.2	100.00		100.00	

Der Wert von Seubert ist das Mittel aus 8 Bestt. zwischen 30.621 und 30.728. — Die Werte von Halberstadt sind sämtlich Mittelwerte aus mehreren für At.-Gew.-Bestt. ausgeführten Analysen. — Völlig reines, zu At.-Gew.-Bestt. verwendetes enthält 67.097 T. Pt auf 100 T. K_2Cl_6. Archibald (*a. a. O.*, 192).

VI^b. Platin, Kalium, Chlor und Sauerstoff. A. *Kaliumtrichlorplatoat.* $K_2Pt(OH)Cl_3$. — Man neutralisiert $H_2Pt(OH)Cl_3$-Lsg. mit KOH und verdunstet über H_2SO_4 zum Sirup. — Fast schwarze Nädelchen. [Nicht analysierbar.] A. Miolati u. N. Pendini (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 266).

B. *Kaliumpentachlorplatinat.* $K_2Pt(OH)Cl_5$. — Man gibt in konz. Lsgg. KFl zu $PtCl_4$ und trocknet auf Ton. — Gelber amorpher, in W. ll. Nd. — Gef. 31.73 % KCl, 41.73 Pt, 36.73 Cl (ber. 31.92, 41.68, 37.93). O. Ruff mit W. Jeroch (*Ber.* **46**, (1913) 925).

VI c. Platin, Kalium, Chlor und Stickstoff. A. *Kaliumplatinchloride mit Ammoniak.* a) *Kaliumplatochlorid-Ammoniak.* $KPtCl_3,NH_3,H_2O$. — S. die Verb. $[Pt(NH_3)Cl_3]K,H_2O$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 647.

b) *Kaliumplatinichlorid-Ammoniak.* $KPtCl_5,NH_3,H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)Cl_5]K,H_2O$ bei den Monamminplatinisalzen (Platiaken), S. 737.

B. *Kaliumnitrosochloroplatinat.* $K_2Pt(NO)Cl_5$.(?) — Ist $K_2Pt(NO_2)Cl_5$ [S. 779]. M. Vèzes (*Compt. rend.* **110**, (1890) 758).

C. *Kaliumplatinnitritchloride. Bzw. Kaliumplatinchloronitrite.* C¹. *Kaliumplatonitritchloride.* a) $K_2Pt(NO_2)_3Cl,2H_2O$. — Man erhitzt eine Lsg. von 1 Mol. $K_2Pt(NO_2)_4$ mit 1 Mol. verd. HCl, wobei die Fl. grün wird und reichlich nitrose Dämpfe entwickelt, verdunstet nach Aufhören der Entw. der Dämpfe allmählich, läßt die stark konz. Lsg. erkalten und trocknet auf Filtrierpapier. — Blaßgelbe glänzende Blättchen, u. Mk. in Form eines Parallelogramms mit dem spitzen Winkel 72° bis 73°. Wirkt auf das polarisierte Licht mit einer Auslöschungsschiefe von 15° bis 17° zu einer der Seiten des Parallelogramms. Luftbeständig. — Verwittert bei 100°, indem es gelber wird und das H_2O verliert. Schm. bei höherer Temp., entwickelt nitrose Dämpfe und hinterläßt ein Gemenge von Pt, KCl und KNO_2. — Sll. in W., in etwa der dreifachen Menge k., der doppelten h. Die gelbe Lsg. ist sehr beständig; verliert selbst in langer Zeit bei etwa 100° nicht merklich N. KNO_2 bildet leicht $K_2Pt(NO_2)_4$. Ueberschüssiges Cl führt in der Hitze unter Entw. nitroser Dämpfe in K_2PtCl_6 über. Eine kleine Menge Chlorwasser bildet $K_2Pt(NO_2)_3Cl_3$. HCl in kleiner Menge verwandelt in $K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$. M. Vèzes (*Compt. rend.* **115**, (1892) 44 [I]; *Ann. Chim. Phys.* [6] **29**, (1893) 178 [II]).

						Vèzes.			
2K	78.2	16.22			15.90	16.30	16.24		
Pt	194.5	40.33	40.14	40.24	40.48	40.44	40.24		
3N	42.0	8.71							8.64
6O	96.0	19.91							
Cl	35.5	7.36						7.03	
$2H_2O$	36.0	7.47	7.59	7.53	7.33	7.42	7.50	7.55	7.48
$K_2Pt(NO_2)_3Cl,2H_2O$	482.2	100.00							

b) $K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$. — 1. Man konz. das goldgelbe Gemisch der Lsgg. von K_2PtCl_4 und $K_2Pt(NO_2)_4$ stark, läßt erkalten und preßt zwischen Papier. Vèzes (I, 44; II, 180). — 2. Man kocht die Lsgg. äq.-mol. Mengen von $K_2Pt(NO_2)_2(C_2O_4),H_2O$ und $CuCl_2,2H_2O$, filtriert und konz. stark. Vèzes (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 935). — Gelbe auf das polarisierte Licht wirkende Nadeln. Vèzes. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.5538 : 1 : 0.3074. β = 103° 51'. Dünne Nadeln von m{110} und b{010}, selten mit q{011}. (110) : (1̄10) = *56° 32', (011) : (01̄1) = *33° 14', (011) : (110) = 70° 10', (011) : (1̄10) = *93° 49'. Ohne deutliche Spaltbarkeit. Auf {010} bildet eine Auslöschungsschiefe 4° zur c-Achse im stumpfen Winkel β. H. Dufet (*Bull. soc. franç. minér.* **15**, (1892) 206). S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 37). An der Luft unveränderlich. Verliert bei 100° kein H_2O. Schm. bei Dunkelrotglut, gibt nitrose Dämpfe ab und hinterläßt Pt und KCl. L. in etwa dem dreifachen Gew. k., dem doppelten h. W. Die Lsg. ist sehr beständig. Ueberschüssiges Cl oder HCl (diese meist erst nach wiederholter Behandlung quantitativ) wandelt unter Entw. nitroser Dämpfe in Chloroplatinat um. KNO_2 bildet zuerst a), dann Kaliumplatonitrit. Vèzes.

				Vèzes.	
			nach	(1)	(2)
2K	78.2	17.96	18.34		
Pt	194.5	44.65	44.51		44.79
2N	28.0	6.40		7.08	6.29
4O	64.0	14.69			
2Cl	71.0	16.30	15.06	KCl	34.05
$K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$	435.7	100.00			

c) $K_2Pt(NO_2)Cl_3$. (?) — Konnte entsprechend wie b) aus 3 Mol. K_2PtCl_4 und 1 Mol. $K_2Pt(NO_2)_4$ nicht erhalten werden. Es entsteht $K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$, und 1 Mol. K_2PtCl_4 bleibt unverändert. A. Miolati (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 5, (1896) II, 144; *Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 239).

C². *Kaliumplatininitritchloride.* a) $K_2Pt(NO_2)_4Cl_2$. — Man leitet Cl durch wss. $K_2Pt(NO_2)_4$, C. W. Blomstrand (*Ber.* **2**, (1869) 204; *J. prakt. Chem.* [2] **3**, (1871) 214; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, (1870) 144), A. Miolati u. I. Bellucci (*Gazz. chim. ital.* **30**, (1900) II, 596), in lauwarmer gesättigter Lsg. und trocknet zwischen Filtrierpapier. M. Vèzes (*Compt. rend.* **112**, (1891) 616; II, 182). — Hellgelbe kurze Prismen, Blomstrand, die auf polarisiertes Licht wirken und isomorph mit der Br-Verb. sind. Vèzes. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.021 : 1 : 1.322. β = 102° 16′. Pseudooktaedrische Kombination von o{111} und ω{11$\bar{1}$}, mit b{010}, a{100} und c{001}. (11$\bar{1}$) : ($\bar{1}$1$\bar{1}$) = *83° 5′, (111) : (100) = *47° 4′, (11$\bar{1}$) : (100) = *56° 15′, (111) : ($\bar{1}$11) = 76° 41′. Auf b bildet eine Schwingungsrichtung 22° mit der c-Achse im spitzen Winkel β. Dufet (*a. a. O.*, 214). S. a. Groth (*a. a. O.*, 54). — An der Luft unverändert. Verliert bei 100° kein H_2O. Schm. bei Dunkelrotglut, entwickelt nitrose Dämpfe und hinterläßt Pt und KCl. Vèzes. — Swl. in Wasser. Miolati u. Bellucci L. in etwa dem 40-fachen Gew. k. W., dem 20-fachen sd. W. Unl. in A.. Die gelbe wss. Lsg. ist ziemlich beständig; entwickelt bei langem Erhitzen auf etwa 100° nitrose Prodd.; läßt sich konz., ohne zunächst einen Nd. zu liefern; endlich erhält man $K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$, mit einigen roten Nadeln von saurem Kaliumtriplatohexanitrit. Erhitzen mit überschüssigem A. reduziert unter reichlicher Entw. von Gas, in dem deutlich Aldehyd-Geruch nachweisbar ist. Die jetzt lebhaft gelbe Lsg. läßt sich stark konzentrieren und gibt beim Erkalten $K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$. Ueberschüssiges Cl oder HCl wandelt unter Entw. nitroser Dämpfe (langsam in der Kälte, schnell in der Wärme) in Chloroplatinat um. — Wl. in KCl- und in KNO_2-Lsgg. Kochen mit überschüssigem KNO_2 zers.: die farblose Fl. setzt $K_2Pt(NO_2)_4$ ab. Vèzes.

					Vèzes.		
2K	78.2	14.82	14.90	14.89	14.59	14.93	
Pt	194.5	36.86	37.26	36.43	36.92	36.94	
4N	56.0	10.61					10.86
8O	128.0	24.26					
2Cl	71.0	13.45			11.15	12.72	
$K_2Pt(NO_2)_4Cl_2$	527.7	100.00					

b) $K_2Pt(NO_2)_3Cl_3$. — Man läßt in wss. Lsg. 2 At. Cl auf 1 Mol. $K_2Pt(NO_2)_3Cl$ wirken und trocknet zwischen Filtrierpapier. — Lebhaft gelbe prismatische auf polarisiertes Licht wirkende Kristalle. An der Luft und bei 100° unverändert. Wird beim Erhitzen auf Dunkelrotglut braun, entwickelt nitrose Dämpfe und Cl und hinterläßt Pt und KCl. Sll. in W. Die gelbe Lsg. ist beständig und verliert selbst in langer Zeit bei 100° keinen N. Ueberschüssiges Cl oder HCl wandelt, besonders in der Hitze, unter Entw. nitroser Dämpfe in K_2PtCl_6 um. Vèzes (I, 44; II, 185).

			Vèzes.				
2K	78.2	15.12	15.38	15.32	15.16		
Pt	194.5	37.62	38.21	38.12	38.68		
3N	42.0	8.12					8.02
6O	96.0	18.56					
3Cl	106.5	20.58				21.05	
$K_2Pt(NO_2)_3Cl_3$	517.2	100.00					

c) $K_2Pt(NO_2)Cl_5,H_2O$. — In der ersten Publikation als *Kaliumnitrosochloroplatinat*, $K_2Pt(NO)Cl_5$, aufgefaßt. — Man gibt einen großen Ueberschuß reiner HCl in eine konz. lauwarme Lsg. von $K_2Pt(NO_2)_4$, filtriert die grüne Lsg. nach Abscheidung des Salzes schnell durch Asbest und trennt von der Mutterlauge auf porösem Porzellan. — Lebhaft gelbes kristallinisches Pulver. Sieht genau so aus wie in demselben Zustande der Verteilung gefälltes K_2PtCl_6, wirkt aber u. Mk. auf polarisiertes Licht. Wenig beständig. Verwittert langsam in k. trockner Luft, schnell bei 100° unter Abgabe des H_2O. Bei Dunkelrotglut zers. unter Entw. nitroser Dämpfe und Hinterlassung von Pt und KCl. L. in W. unter Zers., langsam in der Kälte, schnell in der Hitze. Die gelbe Fl. scheidet K_2PtCl_6 ab und wird gleichzeitig sauer (Methylorange), indem sie sich an $K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$ anreichert. Cl und HCl verwandeln schnell in K_2PtCl_6. Vèzes (*Compt. rend.* **110**, (1890) 757; I, 44; II, 186).

							Vèzes.					
2K	78.2	15.76	15.67	15.83	16.00	15.88	15.74				15.73	
Pt	194.5	39.20	38.57	39.00	39.29	38.55	38.89	39.52	39.50	39.30	38.78	
N	14.0	2.82									3.56	3.04
2O	32.0	6.45										
5Cl	177.5	35.77						34.73	34.54	34.78		
$K_2Pt(NO_2)Cl_5$	496.2	100.00										
H_2O		3.50	2.98									

D. *Kaliumplatonitrit-Chlorwasserstoff.* $K_2Pt(NO_2)_4,HCl$. — Man behandelt unter Abkühlung fein gepulvertes $K_2Pt(NO_2)_4$ mit stark konz. HCl und saugt, wenn die ganze M. homogen grün geworden ist (nach etwa 1/4 Stunde), von der überschüssigen HCl auf Ton ab. — Grün. Beständig. In der Leere über CaO lange unverändert. Verliert bei 150° HCl und wird rot. Wenig W. löst mit grüner Farbe. Aus der Lsg. krist. beim Verdunsten $K_2Pt(NO_2)_3Cl$. Viel W. löst. A. Miolati (*Atti dei Linc.* [5] 5, (1896) II, 358).

				Miolati.			
	Berechnet			Gefunden			
K	15.85	15.75	15.68	15.82		15.84	
Pt	39.46	39.27	39.49	39.37		39.43	
HCl	7.37				7.25		7.53

VI[d]. Platin, Kalium, Chlor und Schwefel. A. *Kaliumchlorid-Kaliumplatoplatinisulfat.* $KCl,KPt(SO_4)_2$.(?) — Man versetzt die Lsg. von 1 Mol. $Pt_2O_3,3SO_3,H_2SO_4,11.5H_2O$ mit 2 Mol. HCl und fällt mit KOH. — Rhomboidale Lamellen. Sehr unbeständig. Konnte nicht analysiert werden. M. Blondel (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 117).

B. *Kaliumplatosulfitchlorid. Bzw. Kaliumplatochlorosulfit.* a) *Mit Ammoniumkaliumsulfit.* $(NH_4)KSO_3,KPt(SO_3)Cl,3H_2O$. — Man löst $(NH_4)_2PtCl_4$ in $(NH_4)HSO_3$ unter gelindem Erwärmen zur farblosen Fl., die bei vorsichtigem Verdunsten farblose Prismen, vielleicht von $(NH_4)HSO_3,Pt(HSO_3)Cl,4H_2O$ (gef. 40.5% Pt, ber. 40.7)) liefert, neutralisiert die Lsg. dieser Prismen mit K_2CO_3, wobei CO_2

entweicht, verdunstet und trocknet neben H_2SO_4. — Farblose lebhaft glänzende Prismen. Bei 100° wasserfrei. Sehr zerfließlich. K. BIRNBAUM (*Ann.* 159, 120; *J. B.* 1871, 348).

			BIRNBAUM.	
NH_4	18	3.31		
2K	78.2	14.38		13.8
Pt	198	36.42	36.1	35.9
$2SO_3$	160	29.43	30.1	
Cl	35.5	6.53	6.7	
$3H_2O$	54	9.93		9.9
$(NH_4)K_2Pt(SO_3)_2Cl,3H_2O$	543.7	100.00		

b) *Mit Ammoniumchlorid.* $2NH_4Cl,KPt(SO_3)Cl$. — Man neutralisiert die wss. stark saure Lsg. von $2NH_4Cl,Pt(HSO_3)Cl$ [S. 315] mit K_2CO_3, verdunstet neben H_2SO_4, preßt die kristallinisch-faserige M. zwischen Papier und krist. aus Wasser um. — Orangegelbe rhombische Kristalle. Sehr zerfließlich. — Gef. 8.8% K, 42.4 Pt (ber. 8.54, 42.99). K. BIRNBAUM (*Ann.* 152, 142; *J. B.* 1869, 295 [I]).

c) *Mit Kaliumchlorid.* $2KCl,KPt(SO_3)Cl$. — Man erwärmt K_2PtCl_6 mit etwas überschüssigem konz. wss. SO_2 auf dem Wasserbade, läßt die gelbe Fl. neben H_2SO_4 verdunsten, filtriert von $KHSO_3$-Kristallen ab und versetzt die selbst bei Sirupdicke nicht kristallisierende Mutterlauge mit KCl. — Orangegelbe Kristalle. Ganz ähnlich der Verb. b). Zerfließlich. BIRNBAUM (I, 145).

			BIRNBAUM.
3K	117.3	23.38	
Pt	198	39.46	39.09
SO_3	80	15.94	15.90
3Cl	106.5	21.22	21.50
$K_3Pt(SO_3)Cl_3$	501.8	100.00	

C. *Platoamido- und -Imidosulfonat-Verbindungen.* a) *Kaliumchlorid-Platoamidosulfonat.* $2KCl,Pt(SO_3.NH_2)_2$. — Ist *Kaliumdichlorodisulfaminoplatinit* mit der Formel $K_2\left[{}^{Cl}_{NH_2.SO_3}\!>\!Pt\!<\!{}^{SO_3.NH_2}_{Cl}\right]$. — α) *Trans-Verbindung. Wasserfrei.* — Bei Einw. von mehr als 2 Mol. Amidosulfonsäure auf 1 Mol. K_2PtCl_4. Am besten gibt man zur Lsg. von 5 g K_2PtCl_4 in 30 ccm W. 5 g $NH_2.SO_3H$ in 30 ccm W., läßt einen Tag stehen, filtriert von der abgeschiedenen isomeren cis-Verb. [s. β)] ab und läßt noch 1 oder 2 Tage stehen. Schneller, wenn man $NH_2.SO_3H$ mit K_2PtCl_4 bei Wasserbadwärme reagieren und nach 2 bis 3 Stunden, wenn die Lsg. kanariengelb geworden ist, erkalten läßt. — Fast farblose stark verfilzte Nadeln mit schiefer Auslöschung und schwacher Doppelbrechung; nach dem Umkristallisieren aus W. kleine wetzsteinähnliche, oft sternförmig übereinander gelegte Kristalle, die doppelbrechend parallel den Diagonalen auslöschen. — Swl. in k. W. (1 T. in 342 T. W. von 21°), leichter l. in w. W. Die wss. Lsg. reagiert neutral und gibt mit $AgNO_3$ einen hellgelben flockigen, in verd. HNO_3 ll. Nd. Die Verb. löst sich in Lauge mit intensiv goldgelber Farbe und fällt aus der Lsg. auf Zusatz von Säure wieder unverändert aus. Pyridin bildet trans-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ [S. 554.] H. KIRMREUTHER (*Ber.* 44, (1911) 3118). S. a. L. RAMBERG u. ST. KALLENBERG (*Ber.* 45, (1912) 1512).

	Berechnet	Kirmreuther. Gefunden			
K	14.55				14.80
Pt	36.38	36.34	35.79		
S	11.89			11.64	
Cl	13.24		12.94		

β) *Cis-Verbindung. Mit 2 Mol. H_2O.* — Man gibt zur filtrierten k. Lsg. von 5 g K_2PtCl_4 in 30 ccm W. 2 g $NH_2.SO_3H$ in 10 ccm W., läßt einen Tag stehen, filtriert und wäscht mit W. — Gelbe große zu krustigen Gebilden verwachsene Kristalle, u. Mk. Tafeln mit guter Begrenzung, schwach pleochroitisch, stark doppelbrechend, parallel den Diagonalen auslöschend, von mittlerem Brechungsvermögen und guter Spaltbarkeit. Manche Kristalle zeigen natürliche scharf ausgebildete Aetzfiguren. Wahrscheinlich rhombisch. — Hält das H_2O sehr fest gebunden: Verwittert in der Leere über P_2O_5 nur ganz langsam; gibt bei 90° nur 1 Mol. H_2O ab, das zweite erst über 130°. Trocknes Erhitzen zers. ruhig, wobei SO_2 entweicht und ein weißes Sublimat erhalten wird, das beim Erwärmen mit Alkalihydroxyd NH_3 abgibt. — L. in 38 T. W. von 21°. Die gelbe wss. gesättigte k. Lsg. reagiert neutral, wird durch $BaCl_2$ nach dem Ansäuern mit verd. HCl nicht gefällt und gibt mit $AgNO_3$ in reichlicher Menge ein gelbes flockiges in verd. HNO_3 ll. Silbersalz, das aus der Lsg. allmählich wieder ausfällt. $HClO_4$ scheidet das K sofort ab. — W. Alkalihydroxyd löst sehr leicht mit intensiv goldgelber Farbe. Die Lsg. läßt beim Ansäuern die Verb. unverändert in gelben Tafeln von rhombischem Umriß wieder fallen. L. in NH_3; die Lsg. entfärbt sich langsam in der Kälte, schneller beim Anwärmen unter B. von $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Entsprechend bildet Pyridin (nicht cis- sondern) trans-$[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$ [S. 554] (eine häufig auftretende Konfigurationsänderung beim Eintritt neuer Gruppen in das komplexe Radikal). Kirmreuther (*a. a. O.*, 3117). S. a. Ramberg u. Kallenberg.

	Berechnet	Kirmreuther. Gefunden			
K	13.63		13.41		
Pt	34.09	34.58	33.88		
S	11.20			11.07	
Cl	12.41	12.37			
H_2O	6.29				6.17

b) *Kaliumchlorid-Kaliumplatoimidosulfonat.* $2KCl,K_2Pt(SO_3)_2(NH)_2$. — Ist *Tetrakaliumdichlorodiiminosulfonplatinit.* $K_4[Cl_2Pt(NH.SO_3)_2]$. — *Trans-Verbindung.* — Man versetzt die Aufschwemmung von 1 g der Verb. a, α) in wenig W. mit etwas mehr reinstem wss. KOH als zur Lsg. nötig ist, setzt abs. A. zu, läßt abkühlen, wobei die aus der goldgelben Lsg. abgeschiedenen öligen Tropfen zu einer kristallinischen M. erstarren, wäscht mehrmals mit abs. A., danach mit Ae. und trocknet in der Leere. — Kräftig gelbe radialstrahlig zusammengesetzte doppelbrechende Prismen. Ll. in W. zu einer tief gelben, infolge weit gehender Hydrolyse alkal. reagierenden Lsg., aus der beim Ansäuern mit verd. HCl wieder die fast farblose Verb. a, α) ausfällt. Kirmreuther (*a. a. O.*, 3119).

	Berechnet	Kirmreuther. Gefunden	
K	25.49	25.71	
Pt	31.86	31.67	30.95
Cl	11.60		10.80

VII. Platin, Kalium und Brom. A. *Kaliumplatinbromide.* a) *Kaliumplatobromid. Bzw. Kaliumbromoplatinit.* K_2PtBr_4. α) *Wasserfrei.* — B. s. unter β). — Bildungswärme aus Pt, 2Br und 2KBr 32310 cal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 453). Lösungswärme —10630 cal. THOMSEN (*a. a. O.*, 445).

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — 1. Man kocht 1 Mol. K_2PtCl_4 und 4 Mol. NaBr mit so wenig W., daß der größte Teil des durch die Zers. gebildeten NaCl ausgeschieden wird, trennt die h. Fl. auf dem Saugfilter vom NaCl und kühlt stark ab. Durch weiteres wiederholtes Eindampfen, Filtrieren und Abkühlen gewinnt man neue Mengen der Verb., die man zuletzt vereinigt und durch Umkristallisieren reinigt. THOMSEN (*a. a. O.*, 299). — 2. Man erwärmt 115.5 g K_2PtBr_6 auf dem Wasserbade mit der vierfachen Menge W. und 28.3 g $K_2C_2O_4$, engt auf dem Wasserbade zu einem Gesamtgewicht von 218 g ein, läßt über Nacht stehen, saugt die Verb. ab und trocknet an der Luft. Ausbeute 44 g. Da man aus der Mutterlauge die noch darin vorhandenen Mengen Pt durch Einengen nur als ein Gemisch von K_2PtBr_4 mit KBr erhalten würde, verwandelt man durch Br wieder in K_2PtBr_6 (53.5 g), das nach Behandlung mit 13.2 g $K_2C_2O_4$ und Eindampfen bis auf einen Gehalt von 40 g W. 22 g $K_2PtBr_4,2H_2O$ liefert. Die Mutterlauge hiervon gibt mit Br 25 g K_2PtBr_6 und dieses beim Kochen mit 6.1 g $K_2C_2O_4$ und Einengen, bis nur noch 20 g W. anwesend sind, weitere 9 g der Verb. Danach erhält man eine Gesamtausbeute von 75 g, entsprechend 82 %. E. BIILMANN u. A. C. ANDERSEN (*Ber.* **36**, (1903) 1566). — Fast schwarze große Kristalle (anscheinend rhombische Oktaeder) bei langsamer, braunrote Nadeln bei schneller Kristallisation. THOMSEN. Schwarze große dicke Kristalle von mehreren mm Durchmesser. Durch Uebergießen kleinerer Mengen mit w. W. erhaltene Lsgg. geben bei schnellem Abkühlen für die mkr. Unters. geeignete Kristalle von rhombischem Habitus. BIILMANN u. ANDERSEN. Rhombisch bipyramidal. a:b:c = 0.6058:1:0.7050. Prismen von m{110}, mit q{011}, c{001}. (110):(1$\bar{1}$0) = *62° 25', (001):(011) = *35° 11', (011):(110) = 72° 38'. Fast schwarz, aber mit bedeutenden Absorptionsunterschieden; parallel a am stärksten, parallel c am schwächsten. Optisch negativ. Sehr großer Achsenwinkel. BÖGGILD (*Ber.* **36**, (1903) 1568). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, *Leipzig* **1906**, I, 358). — Die Kristallflächen halten sich an einem kühlen Ort oder im verschlossenen Glase bei gewöhnlicher Temp. blank. Das H_2O wird schon an der Luft im Sonnenlicht, noch schneller im Exsikkator abgegeben. Umgekehrt nehmen die entwässerten Kristalle beim Stehen über W. dieses leicht auf, zuletzt unter B. einer dunkelroten Lösung. BIILMANN u. ANDERSEN. Sll., THOMSEN, außerordentlich ll. in Wasser. Die Lsg. kann kurze Zeit auf 100° erhitzt werden, scheidet bei längerem Erhitzen braune Körper aus. BIILMANN u. ANDERSEN (*a. a. O.*, 1567).

		BIILMANN u. ANDERSEN.			
K	12.45	12.21			
Pt	30.97		30.68		
Br	50.85		50.51	50.64	
H_2O	5.73				5.79
$K_2PtBr_4,2H_2O$	100.00				

b) *Kaliumplatinibromid. Bzw. Kaliumbromoplatinat.* K_2PtBr_6. — Bildungswärme aus Pt, 4Br, 2KBr 59260 cal., aus K_2PtBr_4-Lsg. und Br_2 (Gas) 25350 cal. J. THOMSEN (*a. a. O.*, 452, 447). — 1. Man löst Pt elektrolytisch in HBr [entsprechend wie in HCl, s. S. 213] und gibt die Lsg. zu der sehr verd. Lsg. von KBr langsam unter fortwährendem Rühren. E. H. ARCHIBALD (*Proc. Edinb. Soc.* **29**, (1908/09) VIII; *Z. anorg. Chem.* **66**, (1910) 181). — 2. Man verfährt wie bei Darst. (2) von $(NH_4)_2PtBr_6$ [S. 321] unter Anwendung von $KHSO_4$ statt $(NH_4)_2SO_4$. Die Ausbeute ist sehr schlecht, weil der größte Teil des Br als HBr und als Br fortgeht, die Verb. etwas in K-Salzen l. ist und dadurch

die Trennung schwierig wird. [Weiteres im Original.] G. Méker (*Compt. rend.* **125**, (1897) 1031). — 3. Aus H_2PtBr_6 und KBr. Bonsdorff (*Pogg.* **19**, (1830) 344; **33**, (1834) 61); C. J. Obermaier (*Ueber die Einw. von Co . . . . u. zur Kenntnis von Platin und Gold, Dissert., Erlangen* **1910**, 47); L. von Müller (*Zur Kenntnis der Platinmetalle, Dissert., Erlangen* **1912**, 29). S. a. A. Gutbier, F. Krauss u. L. von Müller (*Erlanger Ber.* **45**, 25; *C.-B.* **1914** I, 1162). Man verfährt genau wie bei der Darst (3) und (5) [mit diesen Ziffern sind die Analysen unten bezeichnet] von $(NH_4)_2PtBr_6$ [S. 321]. W. Halberstadt (*Ber.* **17**, (1884) 2965). Man löst $H_2PtBr_6,9H_2O$, so viel wie nach Darst. (1) [S. 319] gewonnen wird, in wenig W., fällt die Lsg. mit einer konz. Lsg. von 30 g KBr und wäscht mit eiskaltem W. und mit A. an der Pumpe. Ausbeute 93 %. Biilmann u. Andersen (*a. a. O.*, 1566).

Aus konz. Lsgg. cochenillerotes körniges Pulver, aus verd. durch Verdunsten rote kleine Kristalle, bei freiwilligem Verdunsten regelmäßige Oktaeder und Würfeloktaeder, Bonsdorff; braunroter Nd., nach dem Umkristallisieren dunkelbraune reguläre Oktaeder, Obermaier, von Müller; rote Oktaeder, Halberstadt; scharlachroter kristallinischer Nd. Biilmann u. Andersen. Regulär. H. Topsöe (*Arch. phys. nat.* [2] **45**, (1872) 223; *J. B.* **1873**, 76). D_4^{24} 4.658. Archibald (*a. a. O.*, 191). D. 4.68, Boedeker, 4.541. Topsöe. — Verknistert in der Hitze, wird dunkler und entwickelt Br. Bonsdorff. Stabiler als die Cl-Verb.; bei 400° nicht zers. Archibald (*a. a. O.*, 195). — Wl. in W.; unl. in Alkohol. Bonsdorff. 100 T. der bei 20° gesättigten wss. Lsg. enthalten 2.02 T. des trocknen Salzes. Halberstadt. Lösungswärme — 12 260 cal. Thomsen (*a. a. O.*, 452). — Die elektrische Leitfähigkeit (μ) der verd. wss. Lsg. steigt infolge hydrolytischer Zers. mit der Zeit. Sie beträgt für die Verd. v = 128 l auf $^1/_2$ g-Mol. K_2PtBr_6 (z = Zeit nach dem Lösen in Minuten):

z	sofort	1	2	5	12	30	45	60	90
μ	105.7	110.4	112.6	113.6	115.6	118.4	118.8	119.7	120.3

Nach Erreichung des Maximums erhält man (Mittelwerte, für Lsgg. der Verd. v):

v	64	128	256	512	1024
μ	113.1	120.4	126.5	134.4	143.3

A. Miolati (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **5**, (1896) II, 148; *Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 243). — KNO_2 im Ueberschuß wandelt beim Kochen in $K_2Pt(NO_2)_4$ um. 4 Mol. KNO_2 geben nach Digerieren in der Wärme und starkem Konz. beim Erkalten $K_2Pt(NO_2)_2Br_2$. Dieselbe Wrkg. hat $K_2Pt(NO_2)_4$. M. Vèzes (*Ann. Chim. Phys.* [6] **29**, (1893) 193 [IV]).

			Biilmann u. Andersen. (3)	Bonsdorff. (3)	Obermaier. (3)	Von Müller. (3)	
2KBr	238.2	31.48		31.03			
Pt	198	26.20	26.05	27.06	25.86	25.98	25.98
4Br	320	42.32					
2KBr,PtBr$_4$	756.2	100.00					
Br		63.72	63.50				

	Halberstadt. Gefunden (3, α)		(3, β)	(3, γ)		(5)	
KBr	31.590	31.589	31.547	31.642	31.589	31.565	31.616
Pt	25.943	25.954	25.917	25.888	25.885	25.919	25.889

Sämtliche Zahlen sind Mittelwerte mehrerer Bestt., die zweite der bei (3, α) und (5) angegebenen Analysen nach nochmaligem Umkristallisieren [s. bei At.-Gew.]. Halberstadt. — Völlig reines, zur At.-Gew.-Best. benutztes, enthält 35.005 T. Pt auf 100 T. K_2Br_6 (Mittel aus 6 Bestt.). Archibald (*a. a. O.*, 196).

B. *Kaliumplatinnitritbromide. Bzw. Kaliumplatinbromonitrite.* B[1]. *Kaliumplatonitritbromide.* a) $K_2Pt(NO_2)_3Br,2H_2O$. — Man läßt 1 Mol. HBr auf 1 Mol. $K_2Pt(NO_2)_4$ wirken und preßt zwischen Papier. — Blaßgelbe glänzende Blättchen; u. Mk. völlig ähnlich denen der Cl-Verb., von der Form eines Parallelogramms mit dem spitzen Winkel 72° bis 73°. Wirkt auf das polarisierte Licht mit einer Auslöschungsschiefe von 15° bis 17° zu einer der Seiten des Parallelogramms. — An der Luft unverändert. Verwittert beim Erhitzen auf 100° unter Verlust der 2 Mol. H_2O. Bei höherer Temp. zers. unter B. nitroser Dämpfe und Hinterlassung von Pt, KBr und KNO_2. — L. in W., etwa dem dreifachen Gew. k. und dem doppelten sd. Die gelbe Lsg. ist sehr beständig und verliert selbst bei langem Erhitzen auf etwa 100° nicht merklich N. KNO_2 führt leicht in $K_2Pt(NO_2)_4$ über. Ueberschüssiges Br oder HBr wandelt in der Wärme unter Entw. nitroser Dämpfe in K_2PtBr_6 um. Wenig Bromwasser bildet $K_2Pt(NO_2)_3Br_3$, wenig HBr die Verb. $K_2Pt(NO_2)_2Br_2$. M. VÈZES (*Compt. rend.* **115**, (1892) 44 [III]; IV, 194).

			VÈZES.	
2K	78.2	14.85		15.12
Pt	194.5	36.93		37.12
3N	42.0	7.97		
6O	96.0	18.23		
Br	80.0	15.19		
$2H_2O$	36.0	6.83	6.89	7.00
$K_2Pt(NO_2)_3,2H_2O$	526.7	100.00		

b) $K_2Pt(NO_2)_2Br_2,H_2O$. — 1. Man läßt HBr auf $K_2Pt(NO_2)_4$ in aeq. Menge einwirken und trocknet zwischen Papier. M. VÈZES (*Compt. rend.* **113**, (1891) 696 [II]; IV, 195). — 2. Man bringt äq. Mengen $MgBr_2$ und $K_2Pt(NO_2)_2(C_2O_4),H_2O$ zusammen, filtriert, konz. und läßt kristallisieren. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 936 [V]). — Hellgelbe tafelförmige, auf polarisiertes Licht wirkende Kristalle. VÈZES. Triklin pinakoïdal. a : b : c = 0.9920 : 1 : 1.3170. $\alpha = 90° 58'$; $\beta = 91° 42.5'$; $\gamma = 91° 7'$. Vorherrschende Formen: c{001}, r{101}, σ{20$\bar{1}$}, ϰ{0$\bar{2}$1}, q{0$\bar{1}$1}. (001) : ($\bar{2}$01) = *70° 53'; (101) : (20$\bar{1}$) = *57° 12'; (001) : (011) = *52° 9'; (001) : (0$\bar{2}$1) = 70° 5'; (101) : (0$\bar{2}$1) = *78° 43'; (101) : (011) = 66° 56'; (011) : ($\bar{2}$01) = 79° 16'; ($\bar{2}$01) : (0$\bar{2}$1) = 82° 36'. Fast stets Zwillinge nach c. Starke positive Doppelbrechung. Eine optische Achse nahezu normal zu c; die andere durch σ sichtbare bildet mit der Normalen von {20$\bar{1}$} einen Winkel von 30° 5'. Winkel zwischen einer Auslöschungsrichtung auf (20$\bar{1}$) mit der Kante [00$\bar{1}$: 20$\bar{1}$] 33°. 2V = 72° 21'. Für Na-Licht: $\alpha = 1.626$; $\beta = 1.6684$; $\gamma = 1.757$. H. DUFET (*Bull. soc. franç. minér.* **15**, (1892) 206). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 39). — Wird bei 100° wasserfrei und lebhaft gelb. Bei höherer Temp. zers. unter B. nitroser Dämpfe und Hinterlassung von Pt und KBr. — L. im gleichen Gew. k. W., noch leichter l. in h. W. Unl. in A. Die sehr beständige wss. Lsg. bildet selbst bei langem Erhitzen auf etwa 100° kein K_2PtBr_6. KNO_2 führt zuerst in a), dann in Kaliumplatonitrit über. Br oder HBr im Ueberschuß wandeln, besonders in der Wärme, unter Entw. nitroser Dämpfe in K_2PtBr_6 um. VÈZES.

			VÈZES.			
				(1)		(2)
2K	78.2	14.41	14.23	14.15		
Pt	194.5	35.84	35.91	35.87		35.73
2N	28.0	5.16		5.18		
4O	64.0	11.79				
2Br	160.0	29.48	28.97			KBr 43.16
H_2O	18.0	3.32	3.35	3.33	3.31	3.70
$K_2Pt(NO_2)_2Br_2,H_2O$	542.7	100.00				

B². *Kaliumplatininitritbromide.* a) $K_2Pt(NO_2)_4Br_2$. — C. W. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 3, 214; *J. B.* 1871, 347) gab 4 Mol. H_2O an, infolge eines Irrtums (ber. 28.60% Pt und 23.11 Br). S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. *Aufl.*, III, 1166). — Br vereinigt sich unmittelbar mit $K_2Pt(NO_2)_4$. Aus der h. gesättigten Lsg. krist. die Verb. sehr leicht aus. BLOMSTRAND. Man leitet Br unter gelindem Erwärmen in $K_2Pt(NO_2)_4$-Lsg. ein und trocknet zwischen Filtrierpapier. M. VÈZES (*Compt. rend.* 112, (1891) 616 [I]; IV, 198). So auch dargestellt von A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Gazz. chim. ital.* 30, (1900) II, 594). — Hochgelbe kurze, BLOMSTRAND, orangegelbe auf polarisiertes Licht wirkende Prismen. VÈZES. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.0108 : 1 : 1.3927. β = 100° 31'. Isomorph und entsprechend ausgebildet wie die Kristalle der Cl-Verbindung. (001) : (111) = 56° 59'; (001) : (1̄11) = *68° 46'; (111) : (111̄) = *54° 15'; (111̄) : (11̄1̄) = *83° 0'. Eine Schwingungsrichtung auf b bildet 28° mit der c-Achse im stumpfen Winkel β. DUFET (*a. a. O.*, 214). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 55). — An der Luft und bei 100° unverändert. Schm. bei Dunkelrotglut und zers. sich unter B. nitroser Dämpfe und Hinterlassung von Pt und KBr. — L. in W., im etwa 40fachen Gew. k. und im 20fachen sd. Die gelbe Lsg. ist ziemlich beständig; entwickelt aber bei langem Erhitzen auf etwa 100° nitrose Dämpfe und gibt dann nach sehr starkem Konz. einen Nd. von $K_2Pt(NO_2)_2Br_2$. — Wl. in KNO_2. Ein Ueberschuß davon zers. beim Kochen: die farblose Lsg. scheidet $K_2Pt(NO_2)_4$ ab. — Ueberschüssiges Br oder HBr wandelt (langsam in der Kälte, schnell in der Wärme) in K_2PtBr_6 um. Wl. in KBr. — Unl. in A. Die wss. Lsg. wird beim Erhitzen mit überschüssigem A. unter Aldehyd-B. zu $K_2Pt(NO_2)_2Br_2$ reduziert. VÈZES.

			BLOMSTRAND.			VÈZES.				MIOLATI u. BELLUCCI.
2K	78.2	12.68		12.16		12.66				
Pt	194.5	31.54	31.79	31.42		31.43		31.05		31.6
4N	56.0	9.08			8.71		9.03			
8O	128.0	20.76								
2Br	160.0	25.94	25.71					26.67	25.75	
$K_2Pt(NO_2)_4Br_2$	616.7	100.00								

b) $K_2Pt(NO_2)_3Br_3$. — Diese Formel kommt der Verb. zu, die in *Compt. rend.* 112, (1891) 617 als $K_2Pt(NO)(NO_2)_2Br_3$ beschrieben ist. — Man läßt 3 At. Br (als gesättigtes Bromwasser) auf 1 Mol. $K_2Pt(NO_2)_4$ in konz. h. Lsg. wirken, löst den Nd. durch Erhitzen, läßt abkühlen und trocknet zwischen Papier. — Rote sehr abgeplattete, auf polarisiertes Licht wirkende Prismen. VÈZES (IV, 200). Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.7344 : 1 : 0.6524. Pseudocubooktaedrische Kombination von o{110}, a{100}, b{010}, c{001}. (111) : (11̄1) = *52° 0'; (111) : (111̄) = *84° 26'; (111) : (1̄11) = *73° 18'. Vollkommen spaltbar nach a. Ebene der optischen Achsen b; eine Mittellinie c-Achse. Schwingungen senkrecht zu c{001}, parallel zu c tiefrot. DUFET (*a. a. O.*, 215). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 55). — An der Luft und bei 100° unverändert. Wird bei Dunkelrotglut schwarz, entwickelt Br und nitrose Dämpfe und hinterläßt Pt und KBr. — L. in dem etwa fünffachen Gew. h. W. unter Zers. (B. nitroser Dämpfe) zu K_2PtBr_6 und $K_2Pt(NO_2)_2Br_4$. Ueberschüssiges Br oder HBr wandelt in K_2PtBr_6 um. VÈZES.

						VÈZES.			
2K	78.2	12.02	12.45	12.29	12.18	11.69	11.71		
Pt	194.5	29.89	29.86	30.09	30.18	29.87	30.01		
3N	42.0	6.45							6.60
6O	96.0	14.75							
3Br	240.0	36.89						37.05	
$K_2Pt(NO_2)_3Br_3$	650.7	100.00							

c) $K_2Pt(NO_2)_2Br_4$. — Man gibt 4 At. Br zu 1 Mol. $K_2Pt(NO_2)_4$, löst den Nd. durch Erwärmen, hält die rote Fl. einige Augenblicke warm, läßt erkalten und trocknet zwischen Filtrierpapier. — Rote lange, auf polarisiertes Licht wirkende Prismen. An der Luft und bei 100° unverändert. Zers. sich bei Dunkelrotglut unter B. von Br und nitrosen Dämpfen und Hinterlassung von Pt und KBr. — Etwas löslicher in W. als b). Wie dieses von h. W. zersetzt unter Entw. nitroser Dämpfe und B. von K_2PtBr_6 und $K_2Pt(NO_2)_2Br_2$. Ueberschüssiges Br oder HBr wandelt unter Entw. nitroser Dämpfe in K_2PtBr_6 um. VÈZES (III, 45; IV, 203).

				VÈZES.	
2K	78.2	11.43	11.58	11.53	
Pt	194.5	28.41	28.54	28.99	
2N	28.0	4.09			
4O	64.0	9.35			
4Br	320.0	46.72			44.02
$K_2Pt(NO_2)_2Br_4$	684.7	100.00			

d) $K_2Pt(NO_2)Br_5$(?). — Konnte nicht erhalten werden. VÈZES (I, 618).

C. *Kaliumplatininitrosonitritbromid.* $K_2Pt(NO)(NO_2)_2Br_3$.(?) — Ist in Wirklichkeit $K_2Pt(NO_2)_2Br_3$ [S. 785].

D. *Kaliumbromid-Platoamidosulfonat.* $2KBr,Pt(SO_3.NH_2)_2$. *Bzw. Kaliumdibromodisulfaminplatinit.* $K_2[Br_2Pt(SO_3.NH_2)_2]$. — Man kocht 2 g trans-$K_2[Cl_2Pt(SO_3.NH_2)_2]$ mit etwas mehr als 2 Mol. KBr in 100 ccm W., wobei sich der zuerst abgeschiedene orangegelbe Nd. wieder löst, und läßt erkalten. — Hellorangegelbe kurze Prismen mit beiderseits aufgesetzten Domen, im durchfallenden Licht hellgelb, im polarisierten mit lebhaften Interferenzfarben; Auslöschung parallel der langen Achse. — Erhitzen zers. ruhig unter Entweichen von SO_2 und Sublimation von NH_4-Salzen. Sublimat und Rückstand geben nach dem Aufnehmen in verd. HNO_3 mit $AgNO_3$ eine Fällung von AgBr. Kaum l. in k., wl. in w. W. mit goldgelber Farbe. L. in k. verd. KOH mit goldgelber Farbe; fällt durch Zusatz von Säure wieder aus. H. KIRMREUTHER (*Ber.* **44**, (1911) 3120).

	Berechnet	KIRMREUTHER. Gefunden	
Pt	31.20	31.18	
S	10.24		10.14

E. *Kaliumplatinichloridbromide. Kaliumchlorobromoplatinate.* a) *Allgemeines.* — Daß es sich bei diesen Prodd. um Verbb. und nicht um isomorphe Gemische handelt, erhellt (womit die Ansicht von ENDEMANN [Quelle war nicht zu ermitteln] widerlegt wird) aus ihrer Unveränderlichkeit unter verschiedenen Bedingungen und aus Löslichkeits-Bestt. L. PITKIN (*J. Am. Chem. Soc.* 2, (1880) 408 [II]). Durch geringfügige Aenderungen in den zur Darst. benutzten Mengen der Salze (im besondern untersucht bei $K_2PtCl_4Br_2$), durch Herauslösen des leichter löslichen K_2PtBr_6 mit wenig W. und durch Umkristallisieren [zahlreiche Einzelheiten im Original] findet man einen steten Wechsel in der Zus., sodaß die Prodd. als isomorphe Gemische aufgefaßt werden müssen. CH. H. HERTY (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 130; *Ber.* 29, (1896) 411). Diese Verss. beweisen nur, daß durch Einw. von KBr auf H_2PtCl_6 oder durch Mischen von K_2PtCl_6 und K_2PtBr_6 saure stabile Komplexe mit Cl und Br sich nicht bilden, daß vielmehr eine Neigung zur B. von $PtCl_6''$ oder $PtBr_6''$, als der beständigsten Komplexe, besteht. Ein zwingender Beweis, daß $K_2PtCl_4Br_2$ eine Verb. ist, konnte indessen nicht geführt werden. A. MIOLATI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **5**, (1896) II, 144; *Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 238). S. a. die Angaben bei c). — Die Verbb. entstehen durch allmähliche Einw. von K_2PtCl_6 und K_2PtBr_6 bei mäßiger Wärme aufeinander und vorsichtiges Auskristallisieren. PITKIN (II, 195). — Wl. in k. W., viel mehr l. in h.; aus der Lsg. durch A. ausfällbar. PITKIN (II, 198).

b) K_2PtCl_5Br. — Aus 5 Mol. (2444.0 g) K_2PtCl_6 und 1 Mol. (755.8 g) K_2PtBr_6 bei mäßiger Wärme und vorsichtigem Auskristallisieren. Das analysierte Prod. war dargestellt aus 4.888 g K_2PtCl_6 und 1.5116 g K_2PtBr_6, die nach dem Lösen einige Stunden gelinde erhitzt und dann zur Kristallisation gebracht wurden. Nach jedem Anschuß wurde konzentriert. So wurden 6 Anschüsse erhalten, von denen die ersten 3 analysiert wurden. — Sehr kleine Oktaeder, bisweilen abgeändert zu einem Kubooktaeder, u. Mk. farnkrautähnliche Massen. — Gef. 36.97, 37.04 u. 36.99% Pt (ber. 37.05). PITKIN (II, 196).

c) $K_2PtCl_4Br_2$. — Daß eine Verb. und kein Gemisch vorliegt, beweisen fraktionierte Kristallisationen. PITKIN (*School Min.* **1**, (1880) 64; *J. Am. Chem. Soc.* **1**, (1879) 472 [I]). Vgl. aber die Angaben von HERTY und MIOLATI unter a). S. a. weiter unten. — 1. Man löst 4 g KBr in möglichst wenig W. und gibt 2, 1 oder 0 ccm konz. HCl [α, β oder γ] und dann 0.500 g $PtCl_4$ in Lsg. hinzu. Dampft man $PtCl_4$ mit überschüssigem KBr ab, so bildet sich stets K_2PtBr_6 (gef. 26.18, 26.10 u. 26.90% Pt; ber. 26.3) in allmählich immer dunkler roten Kristallisationen. PITKIN (I). — 2. Man gibt die Lsg. von 2.000 g $PtCl_4$ in 20 ccm W. zu der von 1.404 g KBr in 50 ccm W., kocht 4 Stunden, läßt langsam verdampfen und analysiert die 3 ersten Anschüsse [α, β, γ]. PITKIN (1, 475). — 3. Man behandelt festes K_2PtCl_4 (fein gepulvert und trocken oder mit W. befeuchtet) oder die konz. Lsg. mit Br, filtriert das nach und nach gebildete Prod. ab, wäscht mit A. und trocknet bei 100°. MIOLATI. — 4. Wie nach (3) mit Lsgg. von K_2PtCl_4, die durch vollständiges Lösen in der Wärme oder durch Behandeln mit einer zur Lsg. ungenügenden Menge W. bereitet werden, beim Erkalten. Die Mutterlaugen davon setzen Kristallisationen verschiedener Zus. ab. MIOLATI. — Nach (1) je nach den Konzz. dunkelorangeroter Nd. oder rote Kristalle, bei Ggw. von HCl um so heller, je mehr HCl zugesetzt ist; nach (2) dunkelorangefarbige Kristalle. PITKIN (I, 472, 475). Nach (3) orangegelb, kristallinisch; nach (4) orangerote dichroitische (blau reflektierende) kubische Kristalle. MIOLATI. U. Mk. sind die Formen stärker farnkrautartig als die von K_2PtCl_5Br. PITKIN (II). — Verd. k. wss. Lsgg. werden langsam zers. Leitfähigkeit μ für $^1/_2K_2PtCl_4Br_2$ in 128 l Lsg. t Minuten nach dem Lösen:

t	0	1	5	10	75	125	215	255
μ	116.4	117.8	118.9	120.3	128.8	137.4	147.1	149.5

Nach 22 Stunden zeigte die Lsg. ein Maximum der Leitfähigkeit μ_1 bei den Verdd. v in l (μ_2 = Leitfähigkeit einer $^2/_3$ Aeq. K_2PtCl_6 und $^1/_3$ Aeq. K_2PtBr_6 in 128 l enthaltenden Lsg.):

v	64	128	256	512	1024
μ_1	145.1	157.1	167 0	175.6	188.8
μ_2	139.0	144.9	153.0	162.1	173.3

Ein glatter Beweis für das Bestehen der Verb. ergibt sich aus den Unterschieden zwischen μ_1 und μ_2 nicht. MIOLATI.

	Berechnet	PITKIN. Gefunden nach (1, α)	(1, β)	(1, γ)	(2, α)	(2, β)	(2, γ)
Pt	34.35	34.49	34.47	34.1	34.22	34.70	34.39

	Berechnet	MIOLATI. Gefunden nach (3)			
K	13.62	13.4	13.82		
Pt	33.89	33.92	33.75	34.18	34.11

	Berechnet				Miolati. Gefunden				
		nach			(4)				
K	13.62	13.70					13.75		
Pt	33.89	33.79	33.80	33.72	34.41	34.20	33.95	34.56	33.67
Cl	24.67		24.66	24.77					
Br	27.82		27.84	27.59					

d) $K_2PtCl_3Br_3$. — Aus K_2PtCl_6 (488 T.) und K_2PtBr_6 (755 T.) in äq. Mengen bei gelindem Erhitzen und vorsichtigem Auskristallisieren. — Hell rötlichgelbe große Oktaeder und Kubooktaeder. — Gef. 31.77 % Pt (ber. 31.73). Pitkin (II, 197).

e) $K_2PtCl_2Br_4$. — Nach L. Pigeon (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 488) $2KBr,PtCl_2Br_2$ oder vielleicht auch $2KCl,PtBr_4$. — 1. Aus 4.5336 g K_2PtBr_6 und 1.4658 g K_2PtCl_6. Pitkin (II, 198). — 2. Man mischt eine neutrale Lsg. von $PtCl_4$ (122 g auf 1 l) mit so viel KBr, daß 1 Mol. $PtCl_4$ 4 Mol. KBr entspricht, löst in der Fl. festes $PtBr_4$ und kocht. Pigeon. — 3. Wie nach (2), aber im zugeschm. Rohr bei 200°. Pigeon. — Rötliche feine glänzende Kristalle. Pitkin. Lebhaft rote Oktaeder. Pigeon.

	Berechnet	Pitkin.	Pigeon. Gefunden	
		nach (1)	(2)	(3)
Pt	29.35	29.79	30.21	30.12
H-Verlust	34.77		34.00	34.04
Entsprechendes Ag-Salz	99.81		100 08	99.36
Löslicher Teil	35.88		35.79	35.11
Entsprechendes AgBr	56.61		56.77	56.66

f) $K_2PtClBr_5$. — Rubinrote glänzende sehr große Oktaeder. — Gef. 27.93 % Pt (ber. 27.76). Pitkin (II, 198).

VIII. Platin, Kalium und Jod. A. *Kaliumplatinjodide.* a) *Kaliumplatoplatinijodid* (?). — Man schüttelt überschüssiges gepulvertes KJ mit konz. H_2PtCl_6-Lsg. und etwas Ae. — Schwarzes Pulver mit 38.75 % KJ, 23.75 Pt, 37.5 Jod. Kane (*Phil. Mag.* [3] 2, (1833) 198).

b) *Kaliumplatinijodid. Bzw. Kaliumjodoplatinat.* K_2PtJ_6. — 1. Man läßt die Lsg. von PtJ_4 in wss. KJ kristallisieren und wäscht mit A. von 36° Bé. beigemengtes KJ aus. Lassaigne (*Ann.* 8, (1833) 185). — 2. Man verdampft wss. H_2PtCl_6 mit etwas überschüssigem KJ bis fast zur Trockne und wäscht mit A., so lange sich dieser färbt, W. W. Mather (*Am. J. sci.* (*Sill.*) 27, (1835) 257), oder nimmt mit W. auf und läßt neben H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. kristallisieren. Topsöe (*Danske Vidensk. Selsk. Förh.* 1869, 83; *J. B.* 1870, 389 [I]). Man gibt 10 %ige H_2PtCl_6-Lsg. unter Schütteln zu gesättigter KJ-Lsg. (je konzentrierter die KJ-Lsg. ist, desto vollständiger ist der Nd.), saugt ab und wäscht mit wenig W. und dann mit etwas Alkohol. R. L. Datta (*J. Am. Chem. Soc.* 35, (1913) 1186). — Schwarze rechtwinklige Tafeln mit vierseitigen Pyramiden, Lassaigne; schwarzes kristallinisches Pulver, Datta; schwarze Körner, Mather; schwarze metallglänzende sehr spröde reguläre Kristalle, bei überschüssigem KJ reine Würfel, die beim Umkristallisieren ziemlich große Oktaeder mit sehr untergeordneten Würfelflächen und Spuren von Dodektaederflächen liefern. Die Flächen sind getäfelt, daher schwierig zu messen. Topsöe. D. 5.176, Boedeker, 5.031. Topsöe (I; *Arch. phys. nat.* [2] 45, (1872) 223; *J. B.* 1873, 76). — Gegen 100° entweicht ein Teil des Jods. Lassaigne. Hinterläßt beim Glühen 50.89 % Pt und KJ, Mather, 50.77 %. Topsöe (ber. 51.96). —

Ll. [äußerst ll., DATTA] in W. mit schön weinroter Farbe. Die sehr verd. Lsg. bräunt sich bald, besonders im Lichte, und setzt PtJ_4 ab. LASSAIGNE. Dieses fällt schon nach wenigen Minuten als schwarzes Pulver nieder, unter Entfärbung der Flüssigkeit. MATHER. K_2NO_2 im äq. Verhältnisse liefert beim Kochen eine gelbe Lsg. der Verb. C¹., bei Ueberschuß $K_2Pt(NO_2)_4$. $K_2Pt(NO_2)_4$ gibt die Verb. C¹. M. VÈZES (*Ann. Chim. Phys.* [6] 29, (1893) 207 [IV]). Konz. H_2SO_4 zers. nicht. — Unl. oder swl. in abs. Alkohol. LASSAIGNE.

			LASSAIGNE. nach (1)	MATHER. (2)	TOPSÖE. (2)	DATTA. (2)
2KJ	332.2	31.99		} 50.89	32.03	
Pt	198	19.07	19.18		18.90	18.69
4J	508	48.94			49.23	
$2KJ,PtJ_4$	1038.2	100.00			100.16	

Gef. 73.33 % J (ber. 73.62). DATTA.

B. *Kaliumnitrosojodoplatinat.* $K_2Pt(NO)J_5$.(?) — Ist $K_2Pt(NO_2)J_5$ [S. 790].

C. *Kaliumplatinnitritjodide. Kaliumplatinjodnitrite.* C¹. *Kaliumplatonitritjodid.* $K_2Pt(NO_2)_2J_2,2H_2O$. — Bildet sich stets, wenn man eine Mischung von $K_2Pt(NO_2)_4$ mit irgend welchen J-Lsgg., HJ oder K_2PtJ_6, zum Sieden bringt. Zur Darst. ist die Anwendung einer alkoh. J-Lsg. vorteilhaft. Die Ergebnisse NILSON's [s. unten] sind vollauf zu bestätigen. VÈZES (IV). — 1. Man erwärmt eine Lsg. von 1 Mol. $K_2Pt(NO_2)_4$ mit genau 2 At. J in alkoh. Lsg. auf 30° bis 40°, wobei die Fl. unter stürmischer Entw. von Gas heller bis bernsteingelb wird, läßt verdunsten und trocknet durch Abpressen. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **34**, (1877) V, 3; *Nova Acta Upsal.* [3] **10**, (1879) XV, 7 [II]; *Ber.* **10**, (1877) 930; *J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 178). — 2. In Lsg. aus äq. Mengen PbJ_2 und $K_2Pt(NO_2)_2(C_2O_4),H_2O$. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 936 [VII]). — Rötlich gelbe glänzende sehr große Säulen. NILSON. Tetragonal bipyramidal. a : c = 1 : 0.5891. Prismen von a{100} mit o{111}. (111) : (110) = 50° 12; (111) : (100) = 63° 6'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 53° 49'. Vollkommen spaltbar nach a, deutlich nach {001}. Negative Doppelbrechung; für Na-Licht $\omega = 1.7909$, $\varepsilon = 1.6527$. Dichroitisch, Schwingungen parallel der c-Achse hell grünlichgelb, senkrecht dazu orange. H. DUFET (*Bull. soc. franç. minér.* **15**, (1892) 213); P. GROTH mit L. CALDERON (bei NILSON (II, 35), auch *Z. Kryst.* 4, (1880) 493). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 41). — An der Luft beständig. Verliert bei 100° das H_2O und hinterläßt einen dunkler gefärbten Rückstand. L. in W. in allen Verhältnissen. Auch die Lsg. wird bei 100° dunkler. Sll. in Alkohol. Beim Versetzen der wss. Lsg. mit 1 Mol. in A. gelöstem J und freiwilligen Verdunsten scheidet sich eine Verb. von schwarzen glänzenden kleinen Kristallen ab, wohl ein Platinitritjodid. NILSON.

			NILSON.			
2K	78.2	11.89	11.86			
Pt	198.0	30.08	29.72			
2N	28.0	4.25				4.31
4O	64.0	9.72				
2J	254.0	38.59		38.57	38.06	
$2H_2O$	36.0	5.47	5.48	5.40		
$K_2Pt(NO_2)_2J_2,2H_2O$	658.2	100.00				
$K_2SO_4 + Pt$	372.2	56.55	56.14			

C². *Kaliumplatininitritjodide.* a) *Von fraglicher Zusammensetzung.* — Man versetzt die Lsg. von $K_2Pt(NO_2)_2J_2$ mit 1 Mol. in A. gelöstem J. — Schwarze glänzende kleine Kristalle. [Weitere Angaben fehlen.] NILSON.

b) $K_2Pt(NO_2)_2J_4$. — Man behandelt alkoh. J-Lsg. mit einer Lsg. von C[1]. bei 80°, konz., läßt erkalten und trocknet zwischen Papier. — Schwarze glänzende Kristalle, mit grünlichem Reflex, u. Mk. völlig opak. M. VÈZES (*Compt. rend.* **113**, (1891) 698 [I]; IV, 207). Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.7874 : 1 : 0.6430. Prismen von a{100} und b{010}, am Ende o{111}, selten {001}. (111) : (1$\bar{1}$1) = *52° 57′; (111) : ($\bar{1}$11) = *68° 58′; (111) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 92° 3′. DUFET (*a. a. O.*, 217). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 55). — An der Luft und bei 100° unverändert. Dunkelrotglut zers. unter Entw. von J und nitrosen Dämpfen und Hinterlassung von Pt und KJ. — Wl. in k. W., leichter l. in h. W. mit dunkelbrauner Farbe. Die Lsg. wird beim Kochen unter Abgabe von J-Dämpfen goldgelb und läßt beim Konz. die Verb. C[1]. ausfallen. VÈZES.

				VÈZES.		
2K	78.2	8.96	9.69	9.31		
Pt	194.5	22.29	22.99	22.70		
2N	28.0	3.21				3.49
4O	64.0	7.33				
4J	508.0	58.21		54.16	54.30	
$K_2Pt(NO_2)_2J_4$	872.7	100.00				

c) $K_2Pt(NO_2)J_5$. — Diese Formel kommt der in *Compt. rend.* **113**, (1891) 696) als $K_2Pt(NO)J_5$ beschriebenen Verb. in Wahrheit zu. — Man gibt alkoh. J-Lsg. zu einer konz. Lsg. von C[1]., konz. bei gelinder Wärme, läßt erkalten und trocknet zwischen Papier. — Schwarze glänzende Kristalle mit braunem Reflex, u. Mk. opak. — Verhält sich an der Luft, bei 100° und bei Dunkelrotglut wie b). — Wl. in k. W., leichter l. in h. W. Die dunkelbraune Lsg. gibt beim Kochen J-Dämpfe, einen Nd. von K_2PtJ_4 und eine Lsg. von C[1]. VÈZES (I, 697; IV, 209).

				VÈZES.		
2K	78.2	8.20	9.01	9.33	9.12	
Pt	194.5	20.39	19.44	19.52	19.55	
N	14.0	1.47				1.51
2O	32.0	3.36				
5J	635.0	66.58		64.14	63.40	
$K_2Pt(NO_2)J_5$	953.7	100.00				

D. *Kaliumjodid-Platoamidosulfonat.* $2KJ,Pt(SO_3.NH_2)_2$. *Bzw. Kaliumdijododisulfaminplatinit.* $K_2[J_2Pt(SO_3.NH_2)_2]$. — Man erwärmt 2 g trans-$K_2[Cl_2Pt(SO_3.NH_2)_2]$ mit etwas mehr als 2 Mol. KJ in 100 ccm W. auf dem Wasserbade noch einige Minuten, nachdem sich ein rotbrauner Nd. abgeschieden hat (bei zu langem Erwärmen findet teilweise Zers. unter Abscheidung von Pt statt) und filtriert. — Rotbraune kleine beiderseits durch aufgesetzte Domen abgestumpfte Prismen. Doppelbrechend, parallel der Längsachse auslöschend, schwach pleochroitisch von hellerem nach dunklerem Braun. — Schwärzt sich beim trocknen Erhitzen unter Sublimation von J und NH_4-Salzen und Verbreitung eines Geruchs nach SO_2. — Kaum l. in k. W., langsam l. beim Erwärmen mit gelber Farbe. Aus der Lsg. fällt $AgNO_3$ Silberjodid aus, $BaCl_2$ nichts. — Löst sich glatt in Alkalihydroxyd und fällt aus der tief gelben alkal. Lsg. beim Ansäuern wieder aus. H. KIRMREUTHER (*Ber.* **44**, (1911) 3120).

	Berechnet	KIRMREUTHER. Gefunden	
K	10.84	11.02	
Pt	27.12	27.66	
J	35.32		36.19

IX. Platin, Kalium und Phosphor. *Trikaliumphosphit-Platooxyd.* K_3PO_3,PtO.(?) — S. $[Pt(P(OK)_3)O]$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 644.

X. Platin, Kalium und Kohlenstoff. X[a]. Platin, Kalium, Kohlenstoff und Sauerstoff. *Kaliumplatinoxalate.* a) *Kaliumplatooxalate.* a[1]) *Normal.* $K_2Pt(C_2O_4)_2,xH_2O$. — Hat die Formel

$$K_2\left[\begin{array}{ccc} -O-C=O & & O=C-O- \\ \quad | & >Pt< & \quad | \\ O=C-O & & O-C=O \end{array}\right].$$

Tschugaeff (*J. prakt. Chem.* [2] **76**, (1907) 93).

α) *Mit 2 Mol. H_2O.* *α*[1]) *Helles Salz.* — 1. Darst. s. bei $H_2Pt(C_2O_4)_2,2H_2O$ [S. 336]. H. G. Söderbaum (*Studier öfver Platooxalylföreningar, Dissert., Upsala* 1888; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) X, 29 [I]); M. Blondel (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 142). — 2. Man gibt zu einer h. konz. Lsg. von K_2PtCl_4 überschüssiges $K_2C_2O_4$ und läßt erkalten. M. Vèzes (*Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 877 [V]). — 3. Man gibt zu einer möglichst konz. Lsg. von 1 Mol. K_2PtCl_6 mindestens 3 Mol. $K_2C_2O_4$, läßt lange kochen und dann erkalten. Von (bei nicht genügend langem Kochen) beigemengtem Chloroplatinat kann man leicht nach der Farbe der Kristalle oder ihrer Einw. auf das polarisierte Licht trennen. Vèzes (V). — Gelbe kurze sechsseitige Prismen. Söderbaum. Strohgelbe auf das polarisierte Licht wirkende Prismen. Vèzes. Monoklin prismatisch. $a:b:c = 0.7547:1:1.0028$. $\beta = 95^\circ 6'$. Beim Abkühlen der w. Lsg. Kombination von b{010} vorherrschend, m{210}, o{312}, kleiner ausgebildet und oft fehlend i{112} und x{12$\bar{2}$}, selten und sehr klein ϱ{10$\bar{2}$}. Während i{112} an diesen Kristallen nur gerundet auftritt, ist es an den durch langsame Verdunstung entstehenden gut ausgebildet. (210):(010) = *69° 24', (112):(010) = 68° 17', (31$\bar{2}$):(010) = 76° 57', (12$\bar{2}$):(010) = *49° 2', (210):(112) = 49° 4', (210):(31$\bar{2}$) = *27° 26', (31$\bar{2}$):(10$\bar{2}$) = etwa 34° 22', (2$\bar{1}$0):(31$\bar{2}$) = 43° 12', (31$\bar{2}$):(12$\bar{2}$) = 39° 40', (2$\bar{1}$0):(112) = 66° 51', (112):($\bar{1}$22) = 58° 59'. Keine deutliche Spaltbarkeit. Optische Achsenebene b{010}, Achsenwinkel etwa 90°, Dispersion unmerklich. Die Schwingungsrichtung für den größten Brechungsindex bildet 23° mit der c-Achse im stumpfen Winkel β; die Schwingungen sind fast farblos, die der andern Mittellinie orangegelb. H. Dufet (*Bull. soc. franç. minér.* 25, (1902) 127; *Z. Kryst.* 39, (1904) 311). Nach P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**, III, 159). D. 3.03. Söderbaum. Magnetische Suszeptibilität (bezogen auf die Einheit der M.) $m = -0.13 \times 10^{-6}$. E. Feytis (*Compt. rend.* 152, (1911) 711). — Gibt bei 100° 2 Mol. H_2O ab. Söderbaum. Die Lsg. wird durch überschüssige HCl rot und läßt nach dem Konz. in der Wärme beim Erkalten K_2PtCl_4 ausfallen. Vèzes (V). KNO_2 liefert $K_2Pt(NO_2)_4$ [S. 761]. Vèzes (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 146 [VI]).

				Söderbaum.						Vèzes.		Blondel.
			nach	(1)						(2)		(4)
2K	78.3	16.14	16.16							16.07		
Pt	194.8	40.16	40.35	40.34*)						40.45		40.02
4C	48.0	9.89									10.36	10.04
8O	128.0	26.39										
$2H_2O$	36.0	7.42	7.55		7.50*)	7.38*)	7.39*)	7.34	7.28	7.29		
$K_2Pt(C_2O_4)_2,2H_2O$	485.1	100.00										
K_2O		19.43										19.21
O		23.10										23.46

*) Diese Werte nach Söderbaum (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 46 [II]).

α[2]) *Dunkles Salz.* — Wegen der Konstitution und Darst. [Söderbaum (I)] dieser Verb. s. die Angaben bei $H_2Pt(C_2O_4)_2 2H_2O$ [S. 335]. — Läßt man einen großen Ueberschuß von Oxalsäure lange bei ziemlicher Wärme auf $K_2Pt(NO_2)_4$ wirken und dann erkalten, so erhält man ein Gemenge mit $K_2Pt(NO_2)_2$. Vèzes (VI, 145). — Kupferfarbige metallschimmernde [sehr feine. Vèzes (VI)] Nadeln. D. 3.01. Verliert bei 100° 2 Mol. H_2O. Söderbaum (I). KNO_2 bildet $K_2Pt(NO_2)_4$ [S. 761]. Vèzes (VI, 146).

	Berechnet	Söderbaum (I).		Söderbaum (II). Gefunden			
$K_2SO_4 + Pt$	76.12	76.61					
Pt	40.20	40.22		40.59			
H_2O	7.42		7.63		7.36	7.18	7.63

β) Mit 3 Mol. H_2O. — Man gibt KCl-Lsg. zur h. gesättigten Lsg. von $Na_2Pt(C_2O_4)_2,4H_2O$, filtriert und krist. um. — Gef. 15.9% K, 39.1 Pt, 35.2 C_2O_4, 10.4 H_2O, Summe 100.6 (ber. 15.54, 38.65, 35.06, 10.75). E. Grebe (*Ueber eine eigentüml. Klasse von Verbb. der Platoso- und Platinioxalsäure, Dissert., Zürich* (*München*) **1898**, 16).

a²) *Sauer.* $K_5Pt_3H(C_2O_4)_6,6H_2O$. — Entspricht vielleicht dem $K_8Pt_5(C_2O_4)_{10}$ [Verb. b)]. Grebe (*Dissert.*, 40). — Kann aus der dunklen Modifikation von $K_2Pt(C_2O_4)_2,2H_2O$ dargestellt werden, nicht aus der hellen. [Nähere Angaben fehlen.] — Kupferfarbige glänzende Nädelchen, merklich heller als die dunkle Ausgangs-Verb. Auch nach mehrfachem Umkristallisieren von völlig konstanter Zus. — Gef. 13.55% K, 41.34 Pt, 0.93 H, 10.07 C (ber. 13.78, 41.22, 0.92, 10.17). Söderbaum (II, 47).

b) *Kaliumplatoplatinioxalat.* $K_8Pt_5(C_2O_4)_{10}$, 12 *bzw.* 12.5 H_2O. — Hat die Formel $Pt(C_2O_4)_2,4K_2Pt(C_2O_4)_2,12H_2O$. — Darst. entsprechend der der Na-Verb. — Etwas heller als diese mit noch mehr ausgesprochenem Bronzeschimmer. Grebe (*Dissert.*, 39); A. Werner mit E. Grebe (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 387).

	Berechnet von Werner mit Grebe.	Grebe.	Werner mit Grebe.
K	13.13	13.07	12.8
Pt	40.87	40.64	41.0
C_2O_4	36.92	36.86	37.3
H_2O	9.06	9.43	9.3
$K_8Pt_5(C_2O_4)_{10},12H_2O$	99.98	100.00	100.4

c) *Kaliumplatinioxalat.* $K_2PtO(C_2O_4)_2,2H_2O$. — Hat die Formel $OPt(CO_2CO_2K)_2$. — 1. Man kocht in Lsgg. Oxalsäure mit Kaliumplatinat, wobei die Lsg. stark orangerot wird und beim Abkühlen nur wenig kupferfarbiges Salz abscheidet, und konz. sehr stark unter Entfernung der meisten Oxalsäure durch Auskristallisieren. A. Werner (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 51). — 2. Man fügt zu der auf 60° bis 70° gehaltenen Lsg. von hellem $K_2Pt(C_2O_4)_2,2H_2O$ [nach Darst. (3) unter a¹, α¹)] in Anteilen reines H_2O_2 (1 auf 12 Vol.) stets neu zu, sobald die Farbe der Fl. von Goldgelb in Braun überzugehen beginnt (so werden 25 g bis 30 g des Salzes in 24 bis 30 Stunden umgewandelt), konz., sobald beim Erkalten kein Nd. erfolgt und die Fl. beim Verdunsten ohne Zugabe von neuen Mengen H_2O_2 ihre rein gelbe oder etwas orangefarbige Tönung bewahrt, scharf auf dem Wasserbad und läßt in der Leere über H_2SO_4 verdunsten. Diese Darst. ist unpraktisch, weil viel H_2O_2 verbraucht wird, und weil oft die Fl. plötzlich braun wird, und sich dann eine kleine Menge einer schwarzen pulvrigen sehr feinen M. bildet, die durch jedes Filter läuft [wohl wegen der folgenden katalytischen Zers. des H_2O_2 kolloides Pt, L.], wonach neu zugefügtes H_2O_2 stets schnell zers. wird und nicht mehr wirkt. M. Blondel (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 129). — 3. Man fällt $K_2Pt(C_2O_4)_2$ mit einem geringen Ueberschuß von $AgNO_3$, wäscht und trocknet annähernd, bestimmt nach dem Glühen Ag + Pt, fügt das danach zur Zers. notwendige Vol. titrierter HCl (1 Mol. in 1 l) zu dem mit etwas W. zu einer festen Paste angerührten $Ag_2Pt(C_2O_4)_2$ hinzu, läßt 24 Stunden vor Licht geschützt unter zeitweisem Schütteln stehen, filtriert vom AgCl ab (auf möglichst kleinem Filter, Absaugen an der Pumpe und Waschen mit möglichst wenig W.)

und tropft die Platooxalylsäure zu lauwarmem H_2O_2 (1 auf 12 Vol.) (2.5 ccm auf 1 Mol.-mg Platooxalylsäure). Jeder Tropfen der blauen Säure-Lsg. ruft im H_2O_2 vorübergehend Braunfärbung, die schnell blaßgelb wird, hervor. Diese Farbe ist die der Lsg. von Platinioxalsäure und bleibt bestehen, wenn die Umwandlung quantitativ ist. Doch geben selbst dann einige Tropfen der Fl. nach dem Verdampfen einen stark blau gefärbten Rückstand. Man kann auch von vornherein überschüssiges H_2O_2 zugeben. [Weiteres im Original.] Hat man die Platooxalylsäure zum H_2O_2 gefügt, so setzt man titriertes KOH in ber. Menge zu, konz. gegen 50° auf dem Wasserbade, wobei die Oxydation zu Platinioxalsäure vollständig wird, läßt in der Leere über H_2SO_4 kristallisieren und saugt die sirupdicke braune nicht kristallisierbare Mutterlauge von den Kristallen durch Pressen mit Filtrierpapier ab. Zur Analyse wurde das Salz zweimal umkrist. und an der Luft getrocknet. Ausbeute 80 bis 85%. BLONDEL (*a. a. O.*, 130). — Rotgelbe Nadeln, WERNER; ambragelbe dicke rhombische Tafeln. Am Licht ziemlich schnell veränderlich. Detoniert bei schnellem Erhitzen. BLONDEL. Aeußerst ll. in Wasser. WERNER; BLONDEL. Ein Tropfen der Lsg. färbt die Lsg. von gelbem Platooxalat sofort charakteristisch indigoblau und bewirkt nach Verschwinden der Färbung die Abscheidung der kupferroten Modifikation. WERNER.

		BLONDEL. nach (3)
K_2O	18.79	18.8
Pt	38.85	38.5
C_2O_4	35.16	35.2
H_2O	7.20	
$K_2PtO(C_2O_4)_2,2H_2O$	100.00	

X^b. Platin, Kalium, Kohlenstoff und Stickstoff. A. *Kaliumplatincyanide.* a) *Kaliumplatocyanide.* α) $K_2Pt(CN)_4$. α^1) *Wasserfrei.* — Aus α^2) oder α^3) [s. a. bei diesen] bei 100°, bzw. 180° bis 200°. — Orangefarbene Kristalle von derselben Form wie die von α^3). A. SCHAFAŘIK (*Ber. Wien. Akad.* [II] **17**, (1855) 57; *J. prakt. Chem.* **66**, (1855) 389). Die aus α^3), das nach (4, α) dargestellt ist, erhaltene Verb. ist rosafarbig und verändert diese Farbe an der Sonne nicht. WILM (I, 956). Zers. sich bei Abschluß von Luft selbst bei 400° bis 600° noch nicht. KNOP u. SCHNEDERMANN. — Addiert im Eudiometer von LEY u. WIEGNER 1 Mol. NH_3 (gef. 0.948, 1.036 u. 0.962), wobei es weiß wird, und gibt es in der Leere wieder vollständig ab. W. PETERS (*Ber.* **41**, (1908) 3184; *Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 169).

		RAMMELSBERG.	SCHAFAŘIK.	QUADRAT.			MÜLLER.	
	nach	(1)	(5, α)	(1)	(10)	(11)	(a)	
K	20.61	21.00	20.77	20.77			20.60	20.58
Pt	52.05	50.49	51.32	51.55	48.4	50.35	51.65	51.77
CN	27.34			27.68			27.75	
$K_2Pt(CN)_4$	100.00			100.00			100.00	

[(1), (5, α), (10), (11) geben die Methoden unter α^3) an, wo auch die Literatur zu finden ist; (a) nach *Ber. Wien. Akad.* [II] **3**, (1849) 10; *Ann.* **70**, (1849) 302. Die Analyse MÜLLER's ist die eines käuflichen Prod.]

α^2) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Aus α^3) [s. a. bei diesem] über konz. H_2SO_4 (in 24 Stunden). — Blaß lilafarbene kreidige undurchsichtige Kristalle von derselben Form wie die von α^3). Geht bei und über 100° in α^1) über. SCHAFAŘIK.

α^3) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Entsteht nach den Methoden unter β), dessen Formel durch die von α^3) zu ersetzen ist. SCHAFAŘIK. — Bildet sich beim Schmelzen von KCN oder Kaliumeisencyaniden mit Pt, sodaß Platintiegel durch schm. Alkalicyanide stark angegriffen werden. L. GMELIN (*ds. Handb.*, *2. Aufl.*, II, 1692 [II]; *4. Aufl.*, IV, 438 [III]).

Darstellung: 1. Man erhitzt ein Gemenge gleiche Teile Platinschwamm und $K_4Fe(CN)_6$ beinahe bis zum Glühen (bei zu schwacher Hitze bleibt $K_4Fe(CN)_6$ unzers., bei zu starker wird $K_2Pt(CN)_4$ wieder zerstört), löst die M. in W., dampft das Filtrat bei gelinder Wärme ab, gießt die w. Fl. von den etwa gebildeten Kristallen von unzers. gebliebenem $K_4Fe(CN)_6$ ab, läßt erkalten, preßt zwischen Papier und krist. um. L. Gmelin (*Schw.* [2] 6, (1822) 230 [I]). Diese und die übrigen Angaben Gmelins wurden vollständig bestätigt von C. Rammelsberg (*Pogg.* 42, (1837) 136; *Ann.* 28, (1838) 216). Man glüht wasserfreies $K_4Fe(CN)_6$ und Platinschwamm schwach in einer Porzellanschale, fügt W. hinzu, fällt das unzers. $K_4Fe(CN)_6$ mit A. [mit der gleichen Menge von 80%, Schafařik], verdunstet das [nach 24 Stunden erhaltene, Schafařik] Filtrat [freiwillig, Schafařik] und reinigt (schwierig) durch wiederholtes Umkristallisieren von beigemengtem K_2CO_3. B. Quadrat (*Ann.* 63, (1847) 164). Die Methode von Gmelin ist umständlich und im großen nicht anwendbar. Sie ist zu empfehlen, wenn die Verb. zu optischen Verss. dienen soll. [S. die Eigenschaften.] Schafařik. — 2. Aus Platinschwamm und konz. KCN-Lsg. oder beim Erhitzen eines Gemenges von Platinschwamm und KCN auf 500° bis 600° und Einw. von W. Es entwickelt sich H, der (im zweiten Falle) stets von NH_3 und CO, bei Ueberschreiten der Dunkelrotglut auch von sublimierendem $(NH_4)_2CO_3$ begleitet ist. Die B. von KOH spielt eine wesentliche Rolle und entwickelt wahrscheinlich die meiste Wärme. Die Entw. von 40 Cal. genügt. H. St. Claire Deville u. H. Debray (*Compt. rend.* 82, 241; *J. B.* 1876, 299). Man behandelt Platinelektroden in KCN-Lsg. mit Wechselstrom. Mit 40 Amp./qdm löst man so etwa eine Dicke von $^1/_{10}$ mm Pt in der Stunde, mit 80 Amp. dieselbe Menge in 25 Minuten zu $K_2Pt(CN)_4$ auf. A. Brochet u. J. Petit (*Compt. rend.* 138, (1904) 1096; *Bull. soc. chim.* [3] 31, (1904) 740). — 3. Man behandelt frisch gefälltes, gut ausgewaschenes PtS_2 (erhalten durch Fällung von $PtCl_4$ mit H_2S bei 60° bis 70°) in der Wärme mit KCN-Lsg. und dampft die farblose Lsg. ein. $PtS_2 + 5KCN = K_2Pt(CN)_4 + K_2S + KSCN$. A. Schertel (*Ber.* 29, (1896) 204). — 4. Man kocht reines $PtCl_2$ [α], $PtCl_4$ [β], $(NH_4)_2PtCl_6$ [γ] oder K_2PtCl_6 [δ] mit KCN, mit oder ohne Zusatz von chemisch reinem KOH. Am besten trägt man $PtCl_2$ in kleinen Anteilen in eine sd. konz. Lsg. von KCN ein. Auch kann man den Nd. von feuchtem $CuPt(CN)_4$ mit reinem KOH kochen und dann mit KCN zers. [ε]. Th. Wilm (*J. russ. phys. Ges.* 18, (1886) 376; *Ber.* 19, (1886) 955). — 5. Man verwandelt [α] $PtCl_4$ durch Erhitzen in $PtCl_2$, sättigt wss. KCN damit völlig, filtriert, dampft ab und läßt verdunsten. W. Knop (*Ann.* 43, (1842) 111). Die Platinspäne müssen sorgfältig von Spuren anderer Metalle gereinigt sein, weil die fremden Cyanide der Verb. hartnäckig anhängen. Das $PtCl_2$ muß frei von $PtCl_4$ sein (lieber durch Ueberhitzen etwas Pt enthalten). KSCN enthaltendes KCN gibt sehr dunkle Laugen. Ein bedeutender Ueberschuß an KCN ist zum guten Kristallisieren unentbehrlich. Schafařik. Da ein großer Teil der Verb. in der KCl enthaltenden Mutterlauge verbleibt, dampft man [β] sie ab, versetzt mit konz. H_2SO_4, wobei HCl entwickelt wird und gelbes schleimiges $Pt(CN)_2$ ausfällt, das sich beim Kochen der Fl. mit überschüssiger H_2SO_4 fast vollständig abscheidet, wäscht das $Pt(CN)_2$ nach Zusatz von W. auf dem Filter mit W., löst es in h. KCN-Lsg., kocht, bis sich kein NH_3 mehr entwickelt und läßt kristallisieren. W. Knop u. G. H. E. Schnedermann (*J. prakt. Chem.* 37, (1846) 461). Man setzt zu konz. k. KCN-Lsg. messerspitzenweise langsam $PtCl_2$, wobei die Fl. sehr h. wird, befördert gegebenenfalls das schnelle Lösen durch Zugabe von KCN-Lsg., läßt die klare oder nur wenig trübe Lsg. abkühlen und den Brei auf einem Filter abtropfen, worauf die Verb. nach zwei- bis dreimaligem Umkristallisieren rein ist; kocht die Mutterlauge mit konz. H_2SO_4 und das gelbe gallertartige $Pt(CN)_2$ mit W., filtriert (starkes Durchlaufen), übergießt mit wenig h. W., gibt vorsichtig KCN bis zum völligen Lösen hinzu und läßt die klare und nahezu farblose Lauge kristallisieren. Schon bei der ersten Kristallisation fast chemisch rein. Bequemste Methode zur Darst. größerer Mengen. Schafařik. — 6. Man kocht $PtCl_4$ mit einem geringen Ueberschuß von wss. $Na_2S_2O_3$, bis die Lsg. tief braunrot geworden ist, verd. mit W. unter reichlichem Zusatz von HCl, digeriert einige Zeit, erhitzt das ausgeschiedene und ge-

waschene PtS_2 mit KOH unter Zusatz von KCN und verdunstet die klare Lsg. zur Kristallisation. KNOP (*C.-B.* **1859**, 17; *J. B.* **1859**, 274). — 7. Man gibt zu wss. KCN konz. $PtCl_4$-Lsg., erhitzt, bis sich der aus K_2PtCl_4 und K_2PtCl_6 bestehende Nd. wieder gel. hat und läßt verdunsten. Bei diesem Erhitzen entsteht unter Aufbrausen viel $(NH_4)_2CO_3$. MEILLET (*J. Pharm. Chim.* [2] **3**, (1838) 444). Da hier $PtCl_4$ verwendet wird, so müssen sich auch CN oder seine Zers.-Prodd. bilden: $PtCl_4 + 6KCN = K_2Pt(CN)_4 + 4KCl + 2CN$. GMELIN (II; III). Die Methode erfordert doppelt so viel KCN als (5) und gibt in der Mutterlauge viel mehr KCl und andere Salze. SCHAFAŘIK. — 8. Man erwärmt $(NH_4)_2PtCl_6$ mit etwas W. und einigen Stückchen KOH auf 100°, fügt dann allmählich gesättigte reine KCN-Lsg. hinzu und kocht aus der klaren Fl. das NH_3 fort. C. A. MARTIUS (*Ueber die Cyanverbindungen der Platinmetalle, Dissert., Göttingen* **1860**, 39; *Ann.* **117**, (1861) 374). Vgl. CLAUS (*Ann.* **107**, (1858) 129). — 9. Man gibt zu $[Pt(CO)Cl_2]$ konz. KCN-Lsg. [Näheres im Original.] F. MYLIUS u. F. FOERSTER (*Ber.* **24**, (1891) 2432). — 10. Aus $H_2Pt(CN)_4$ und KOH. Man trocknet bei 140°. Unrein. QUADRAT (*a. a. O.*, 191). — 11. Aus $H_2Pt(CN)_4$ und K_2CO_3. Unrein. QUADRAT. — 12. Man erwärmt $KNaPt(CN)_4$-Lsg. mit genügend reinem KCN. WILM (*a. a. O.*, 958).

Eigenschaften: Nach (1) bei durchgehendem und bei quer auf die Achse fallendem reflektierten Licht blaßgelbe, bei mehr nach der Richtung der Achse auffallendem lebhaft blaue lange Nadeln und dickere rhombische Säulen, GMELIN; infolge des reinen und auffallenden Trichroismus fast grünlichblau, während die Kristalle nach (5) mehr gelb sind. Achsenfarbe (wenn die Kristalle nicht zu dünn, sondern etwa 2 mm dick sind) blaßes bräunliches Kirschrot (wie $MnSO_4$). SCHAFAŘIK. Nach (8) bis 7 cm lange Nadeln. MARTIUS. Nach (10) wollige Kristalle. QUADRAT. Aus verschiedenen Präparaten und durch oft nur wenig abgeänderte Verff. erhält man die Verb. mit ganz verschiedenen Eigenschaften, namentlich nach Farbe, Fluoreszenz und Größe der Kristalle. WILM (*a. a. O.*, 953). So nach (4, β) bläulich fluoreszierende charakteristische platte Nadeln und mehr dichte Kristallmassen, nach (4, β), (4, γ) und (4, δ) meist sehr lange einzeln ausgebildete wasserklare Nadeln, mit deutlichem Stich ins Grünlichgelbe oder Meergrünliche, oft ohne violettblaue, statt dessen im dunklen Felde u. Mk. mit eher farbiger Fluoreszenz. Namentlich erscheinen die Prodd. gleich nach der Darst. oft völlig anders wie man erwartet: Nach (4, β) oder (4, γ) zunächst neben KCl farblose dünne verästelte gebogene, gras- und dendritenartige Kristalle ohne Spur von Fluoreszenz. Die gelblichen oder grünlichen langen Nadeln bilden sich erst nach längerem Stehen der Lsg. Nach (4, ε) fast farblose, oft meergrüne durchsichtige sehr lange strahlig vereinigte Nadeln. WILM (*a. a. O.*, 955). Das eben aus den Lsgg. auskrist. ist fast farblos, nur etwas gelbgrün, und fluoresziert mit bläulich weißer Farbe. E. HAGENBACH (*Pogg. Jubelbd.* **1874**, 310). Rhombisch bipyramidal. $a:b:c = 0.8795:1:0.2736$. Kurzprismatische Kombination von b{010}, m{110}, q{011}, o{111}. (110):(1$\bar{1}$0) = *82° 39′; (011):(0$\bar{1}$1) = 30° 40′; (111):(010) = *75° 21′; (111):($\bar{1}$11) = 33° 25′; (111):(110) = 67° 29′. Ohne deutliche Spaltbarkeit. Positive Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen {100}. Erste Mittellinie ist die c-Achse. $\varrho > v$. [2E = 78° rot, 40° blau. DES CLOIZEAUX]. Fluoreszenz 100. W. J. GRAILICH (*Kryst.-opt. Unterss., Wien und Olmütz* **1858**, 127); auch bei V. VON LANG (*Ber. Wien. Akad.* **27**, (1857) 16). Nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 359). Kristallographische Angaben auch bei GMELIN (II; III). — D.[18] von etwas feuchtem 2.5241, D.[16] 2.4548. F. W. CLARKE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **14**, (1877) 282). — Phosphoreszenz: Phosphoresziert unter der Einw. von X-Strahlen am meisten von sämtlichen untersuchten Platocyaniden und von einigen Platos-

aminen. H. JACKSON (*Proc. Chem. Soc.* 12, (1896) 59). Die zwischen F und G beginnende Fluoreszenz zeigt ein schwächeres Maximum in der Gegend von G, ein stärkeres in der von H_1, und geht im Ultrarot bis 1100 (209). Das Fluoreszenzspektrum reicht von 117 (38) bis 637 (128). Es zeigt 3 Maxima (1 und 3 stärker als 2) und zwischen diesen zwei Minima (das zwischen 1 und 2 schwach, zwischen 2 und 3 ziemlich ausgeprägt). Wird beim Erwärmen zunächst weiß und zeigt dunkelblaue Fluoreszenz, bekommt dann einen schwachen Schimmer ins Orange und fluoresziert goldgelb. Diese Fluoreszenz beginnt erst nach G und wird stark erst gegen H_1; das Fluoreszenzspektrum geht dann von 93 (33) bis 394 (85) und hat zwei Maxima mit einem wenig ausgeprägten Minimum. HAGENBACH. Die gelblichen Kristalle zeigen einen bläulichen Lichtschein auf der Endfläche der nadelförmigen vierseitigen Prismen, der in allen Azimuten senkrecht auf die Einfallsebenen polarisiert ist. Auf den Seitenflächen ist der Lichtschein senkrecht auf die Achse polarisiert. W. HAIDINGER (*Haidingers Ber.* 2, (1847) 98; *Haidingers Abhandl.* 1, (1847) 143; *Pogg.* 70, (1847) 576; 71, (1847) 324). Spektroskopische Unters. der Phosphoreszenz auch bei L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* 93, (1908) 1460). S. a. BERZELIUS (*Lehrb. Chem.*, 5. *Aufl.*, III, 985); GMELIN (*Haidingers Abhandl.* 1, (1847) 145). — Behält bei der Temp. der fl. Luft einen Teil der aufgenommenen Lichtmenge in latenter Form und strahlt diesen bei Temp.-Erhöhung wieder aus. P. BORISSOFF (*J. russ. phys. Ges.* 37, (*Physik. T.*) 249; *C.-B.* 1906 I, 1316). — Aehnlich wie beim Ba-Salz [s. dieses] gibt es neben der weißen fluoreszierenden eine isomere blaß gelbgrüne nicht fluoreszierende Form, die beim Kochen mit H_2O_2 erhalten wird, und deren B. jedenfalls auf die katalytische Wrkg. von (wahrscheinlich sauren) Verunreinigungen des H_2O_2 zurückzuführen ist. (Reines H_2O_2 läßt die fluoreszierende Form unverändert.) L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* 101, (1912) 1089). Dieselbe Beobachtung machte schon TH. WILM (*J. russ. phys. Ges.* 20, 444; *Ber.* 21, (1888) 1440 [II]), der die Veränderung des Salzes aber auf die Aufnahme von Na (aus dem H_2O_2, in dem es als NaCl gel. war) zurückführte.

Verwittert leicht an der Luft, GMELIN, WILM (I, 956), wobei es undurchsichtig, GMELIN, WILM, und blaß rosenrot, GMELIN, wird. Verliert über konz. H_2SO_4 2 Mol. H_2O (gef. 9.41 u. 9.06%, ber. 8.29), das dritte Mol. bei 100° bzw. 180° bis 200° (gef. Gewichtsverlust bei 100° 3.60%, bei 180° noch 0.06; bei 100° 3.61, bei 200° noch 0.20; ber. 4.15), SCHAFAŘIK; bei 100° die 3 Mol. H_2O, PETERS; 12.4% H_2O; unter erst weißer, dann pomeranzengelber Färbung. [S. a. unter α^1) und α^2).] Bei noch stärkerem Erhitzen wird der Rückstand unter Verlust von weiteren 0.22% H_2O wieder weiß und schm. endlich zu einer grauen und gelben leicht übersteigenden Masse. GMELIN. Verliert sämtliches H_2O unter 120°, indem es weißlichgelb und dann beim Erkalten hellgelb wird. WILM (I, 956).

Außerordentlich hygroskopisch. WILM (I, 957). Reichlich l. in w. W. Schießt aus dieser Lsg. beim Erkalten zum großen Teil sehr schnell wieder an. GMELIN. — HNO_3 zers. in KNO_3 und eine wasserhelle Gallerte. GMELIN. Beim Erwärmen mit verd. HNO_3 (ebenso mit Chloraten und Chromaten oder beim Kochen mit PbO_2) entsteht $K_2Pt(CN)_6$. MARTIUS. Durch Einw. von HNO_3 bildet sich nicht, wie früher angenommen wurde, ein Additionsprodukt der Formel $3[K_2Pt(CN)_4,3H_2O]HNO_3$ [S. 801]. Es entsteht vielmehr, sowie bei Einw. von H_2O_2 und H_2SO_4 und von naszierendem elektrolytischen O stets $KPt(CN)_4$, das sich sogleich mit 2 Mol. $K_2Pt(CN)_4$ zu $3K_2Pt(CN)_4,KPt(CN)_4,6H_2O$ vereinigt [S. 798]. H_2O_2 allein wirkt nicht. H_2SO_4 gibt andere Prodd. [Zahlreiche Einzelheiten im Original.] WILM (II, 1436). — Bildet beim Abdampfen mit gleich viel konz. H_2SO_4 und mit W. eine gelbe zähe M. Verd. H_2SO_4 färbt gelb. GMELIN. L. in konz. H_2SO_4 ohne Entw. von HCN. Diese Lsg. scheidet beim Kochen $Pt(CN)_2$ in dicken gelben Flocken aus. Dabei entwickelt sich nicht HCN, sondern ein mit blauer Flamme brennendes Gas, wohl CO. Fügt man zu der schwefelsauren Lsg. nur so viel W., daß heftige Erhitzung erfolgt, so scheidet sich ebenfalls $Pt(CN)_2$ aus; nicht bei zu viel Wasser. KNOP u. SCHNEDERMANN. Eine mit H_2SO_4 angesäuerte Lsg. bildet ein SO_4 enthaltendes Prod. [S. die Verb. $9K_2Pt(CN)_4]_9,K_2Pt(SO_4)(CN)_4$ auf S. 804.] HADOW (*J.*

Chem. Soc. **14**, (1861) 106). — Cl und Br erzeugen in der Lsg. zunächst $K_2Pt(CN)_6$. J wirkt ähnlich, doch entstehen bei Einw. von nur wenig J kleine Kristalle, die eine Verb. von $K_2Pt(CN)_6$ mit KJ zu sein scheinen. MARTIUS. J wird mit großer Leichtigkeit unter B. von $K_2PtJ_2(CN)_4$ addiert. C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* **2**, (1869) 202; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, (1870) 144). Ueber die Verb. als Reagenz auf Na-Salze s. WILM (II, 1440). — CO verändert die wss. Lsg. bei 70° oder bei 130° nicht. Es werden nur ganz geringe Mengen bei 50-stündigem Erhitzen auf 130° und bei 36-tägigem auf 70° absorbiert. [Zahlen im Original.] $FeCl_2$ fällt die 3.5 %ige Lsg. weiß voluminös, $FeCl_3$ nach einiger Zeit gelblich weiß, $Co(NO_3)_2$ hell lilafarbig, $NiCl_2$ sehr hell, $ZnSO_4$ weiß kristallinisch, $Cu(C_2H_3O_2)_2$ hell grünlichblau voluminös, $AgNO_3$ weiß gelatinös, $HgNO_3$ ultramarinblau, $HgCl_2$ weiß kristallinisch. J. A. MÜLLER (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 29, 30). — Die Lsg. läßt sich durch den Strom eines kräftigen Bunsenelements auch nicht spurenweise zersetzen. WILM (I, 956). — Verhalten der Lsg. gegen China-Alkaloide: E. A. VAN DER BURG (*Z. anal. Chem.* **4**, 296; *J. B.* **1865**, 439).

		GMELIN.	SCHAFAŘIK.			MYLIUS u. FOERSTER.		
		(1)	(5, α)		(5, β)	(9)		
K	18.05	17.74	18.29		18.28		17.51	
Pt	45.58	45.22	44.58		44.59			44.12
CN	23.94							
H_2O	12.43	12.40	12.63	13.18	12.87	12.73		
$K_2Pt(CN)_4,3H_2O$	100.00							

Gef. nach (12) 13.09 % H_2O, WILM; in käuflichem 12.43. MÜLLER. — Das erste Präparat nach (5, α) war zweimal, das zweite einmal (aus verd. A.), das nach (5, β) einmal umkrist. SCHAFAŘIK. — S. a. die Analysen unter β).

β) $2KCN,5K_2Pt(CN)_4,21H_2O$. (?) — [S. hierzu die Angaben unter B, a²) auf S. 340 und die entsprechenden Darstt. unter α³)]. Die Verb. ist α³). SCHAFAŘIK — 1. Man trägt eine durch Abdampfen und Erhitzen bis zum Schmp. des Sn in $PtCl_2$ verwandelte Lsg. von Pt in Königswasser in überschüssige frisch bereitete Lsg. von KCN ein, filtriert, dampft ab, wobei sich HCN entwickelt und die Verb. sich abscheidet, krist. einmal um und trocknet an der Luft. So völlig rein. — 2. Unmittelbar aus H_2PtCl_6 und KCN. Durch K_2PtCl_6 verunreinigt. — 3. Reiner als nach (2), aber doch nicht sehr rein. Durch Zersetzen von unreinem Salz mit konz. H_2SO_4, Zusatz von W. und so langes Kochen, bis sich $Pt(CN)_2$ als gelber gelatinöser Körper abscheidet. Man süßt aus, löst in KCN und dampft zur Kristallisation ein. — Gelbe kleine, nach dem Umkristallisieren große Kristalle; dünne lange vierseitige Prismen, im durchfallenden Lichte gelb, im auffallenden lebhaft blau. — Verwittert sehr leicht an der Luft, besonders bei Sommer-Temp., und wird weiß. Bei längerem Liegen an der Luft blaßrosenrot. Beim Erhitzen weiß, gelb, worauf es schm. und sich zers. Verliert bei 100° 18 Mol. H_2O (gef. 14.13, 14.03 u. 13.95 %, ber. 14.03), die letzten 3 Mol. erst bei der Verbrennung (gef. im ganzen 15.98 %, ber. 15.85). — Sll. in W. (1 T. in 3 T. bei 16°). Krist. aus der Lsg. beim Erkalten zum Teil aus. B. QUADRAT (*Ann.* **63**, (1847) 167 [I]). Langes Kochen mit W. liefert Verbb. mit ständig steigendem Pt-Gehalt (gef. 49.05, 50.35 u. 51.65 %). QUADRAT (*Ber. Wien. Akad.* [II] **3**, (1849) 10; *Ann.* **70**, (1849) 301). L., weniger als in W., in A. und Ae. — Konz. H_2SO_4 scheidet aus der Lsg. beim Kochen gelbes $Pt(CN)_2$ ab, das stets mit K_2SO_4 verunreinigt ist. $CaCl_2$ im Ueberschuß gibt beim Eindampfen grüne, an der Luft zerfließliche, in W. sll. Kristalle, die bei 100° hochrot, mit einem Stich ins Bläuliche, werden und wahrscheinlich eine Verb. von $Ca_xPt_y(CN)_z$ mit $CaCl_2$ sind, deren Analysen aber zu keiner

genügenden Formel führten. Hg˙- und Hg˙˙-Salze fällen weiß, $HgNO_3$ smalteblau (empfindlichste Rk. auf Pt-CN-Verbb.). QUADRAT (I, 167, 175).

			QUADRAT.	
K	23.18	23.12	23.26	
Pt	48.62	48.77	47.89	48.49
CN	28.09	27.69		
$K_{12}Pt_5(CN)_{22}$	99.89	99.58		

b) *Verbindung des zwei- und dreiwertigen Platins.* *Kaliumplatoplatycyanid.* $3K_2Pt(CN)_4,KPt(CN)_4,6H_2O$. — Diese Verb., nicht $3[K_2Pt(CN)_4,3H_2O],HNO_3$ [S. 801] ist das bei Einw. von HNO_3 auf $K_2Pt(CN)_4$ entstehende Prod. TH. WILM (*J. russ. phys. Ges.* 20, (1888) 444, 447 [I]; *Ber.* 21, (1888) 1436 [II]). — 1. Man tropft bei gewöhnlicher Temp. zu einer konz. Lsg. von $K_2Pt(CN)_4$ langsam reine HNO_3, läßt kurze Zeit stehen, saugt ab, wäscht mit wenig k. W., dann mit A. aus und trocknet an der Luft. Aus der Mutterlauge läßt sich höchstens bei längerem Stehen und freiwilligem Verdunsten noch eine weitere Menge der Verb. gewinnen. Meist aber trübt sie sich dabei und scheidet andere Prodd. ab, auf dem Wasserbade noch schneller. WILM (II, 1437). [Zahlreiche Einzelheiten hierzu und zu den folgenden Angaben im Original.] — 2. Man löst $K_2Pt(CN)_4$ in käuflichem H_2O_2, gibt unter Umrühren und Kühlen H_2SO_4 in nicht zu großer Menge zu, läßt einige Stunden stehen, filtriert schnell, nachdem sich der Nd. abgesetzt hat, wäscht k. mit wenig W., dann mit A. und trocknet an der Luft. WILM (II, 1443). Man gibt 20 Vol. H_2O_2 zu einer konz. mit H_2SO_4 angesäuerten Lsg. von $K_2Pt(CN)_4$, verdunstet auf dem Wasserbad, läßt erkalten, saugt die Mutterlauge ab, wäscht mit wenig k. W. und trocknet. L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* **101**, (1912) 1089). — 3. Man leitet CO_2 in ein Gemenge von konz. $K_2Pt(CN)_4$-Lsg. und von H_2O_2. LEVY (*a. a. O.*, 1091). — 4. Man gibt Na_2O_2 zu einem Gemenge von $K_2Pt(CN)_4$ und so viel H_2SO_4, daß die Lsg. nicht alkal. wird. LEVY (*a. a. O.*, 1091). — 5. Man elektrolysiert mit 2 Bunsenelementen und Platinelektroden (glatter Kathode, rauher Anode) eine Lsg. von reinem $K_2Pt(CN)_4$, läßt abtropfen, drückt möglichst viel Mutterlauge durch Pressen mit dem Glasstab aus, saugt schnell ab, wäscht mit wenig k. W. und läßt an der Luft trocknen. Umkristallisieren gelingt nicht. WILM (II, 1445). [Ausführliche Angaben im Original.] — 6. Wie nach (5), nur mit 1 Bunsenelement bei 24-stündiger Elektrolyse. WILM (II, 1453).

Braungelbe Kristalle, nach (5) in großen Büscheln und Klumpen von lose aneinander hängenden durchsichtigen Nadeln. [Zahlreiche Einzelheiten im Original.] WILM. Nach (2) bronzefarbige stark metallisch reflektierende nadelartige Kristalle. Verliert das H_2O bei 120°, ohne sonst verändert zu werden. Stark oxydierend, nicht mehr nach dem Erhitzen auf 200°, wobei $Pt(CN)_2$ gebildet wird. Ll. in W. zu einer farblosen Lsg. HCl bildet beim Kochen $Pt(CN)_2$. Br führt beim Kochen die 3 Mol. $K_2Pt(CN)_4$ in $K_2PtBr_2(CN)_4$ über, während $KPt(CN)_4$, das nicht isoliert werden konnte, zu Platosalz, wahrscheinlich zu $KHPt(CN)_4$ reduziert wird und sich dann auch mit 2 At. Br vereinigt. KJ bildet unter Abscheidung von Jod $K_2Pt(CN)_4$. $AgNO_3$ fällt das entsprechende Ag-Salz [s. dieses]. Auch die Fällung mit $ZnSO_4$ bestätigt obige Formel und Konstitution. LEVY.

		WILM.		LEVY.	WILM.		
		nach (1)	(2)	(2)	(5)		(6)
K	17.3	17.08	17.28	17.1	17.18	17.65	17.00
Pt	49.6	49.26	49.60	49.2	49.57	49.29	49.21
CN	26.4			24.9			
H_2O	6.8	7.29	6.50	6.9	6.86	7.08	7.11
$K_7Pt_4(CN)_{16},6H_2O$	100.1			98.1			

c) *Verbindungen des dreiwertigen Platins.* *Kaliumplatycyanide.* α) $KPt(CN)_4$, xH_2O. — Man behandelt krist. $K_2Pt(CN)_4$ oder $3K_2Pt(CN)_4,KPt(CN)_4,3H_2O$ mit einigen ccm H_2O_2(Perhydrol) und etwas verd. H_2SO_4, erhitzt auf dem Wasserbad und läßt verdunsten. — Dunkelblau. Befeuchten mit W. macht weiß und löst schnell. Aus KJ wird J (1 At. auf 1 At. Pt) abgeschieden. $AgNO_3$ gibt einen braunen Nd. von $AgPt(CN)_4$. — Enthält 9% K auf 37% Pt, also K : Pt = 1 : 1. LEVY (*a. a. O.*, 1096).

β) $K_2Pt(CN)_5,xH_2O$. β¹) *Mit* $2^1/_2$ *Mol.* H_2O. — So nach KNOP (*Ann.* **43**, (1842) 111), N. O. HOLST (*Lunds Årsskr.* [II] **10**, (1873) VI, 19) und WESELSKY [s. unter β²)]. Die Verb. hat die Formel $K_2Pt(CN)_6,3H_2O$, GMELIN (*ds. Handb.*, *4. Aufl.*, IV, 440), $5K_2Pt(CN)_4,K_2PtCl_2(CN)_4$. E. A. HADOW (*Chem. Soc. Quart. J.* **13**, 106; *J. B.* **1860**, 226). Gegen KNOP's Formel erklärt sich auch GERHARDT (*J. Pharm. Chim.* [3] **10**, (1846) 223). — Man leitet Cl in eine ziemlich gesättigte Lsg. von $K_2Pt(CN)_4$, bis die Fl. durch den Nd. kupferroter feiner Nadeln gesteht (sonst wird die Verb. wieder zerstört), läßt auf dem Trichter abtropfen, preßt zwischen Papier stark aus, löst in möglichst wenig mit etwas HCl versetztem W. (die HCl soll das beigemengte K_2CO_3 und KCN, das in der Wärme die Verb. wieder zu $K_2Pt(CN)_4$ reduzieren würde, zers.) und kühlt zur Kristallisation ab. Man kann weder mit W. waschen, das zu viel löst, noch mit A., der die Mutterlauge fällt. W. KNOP (*Ann.* **42**, (1842) 110 [erste Ankündigung]; **43**, (1842) 111). Ist das benutzte $K_2Pt(CN)_4$ nur mit sehr wenig K_2CO_3 verunreinigt, so darf man durch seine kalt gesättigte Lsg. auch überschüssiges Cl hindurchgehen lassen. Bei mehr K_2CO_3 bildet sich KClO, das die Verb. zu zers. scheint. Statt des Cl kann man auch Br oder, bei großer Vorsicht, Königswasser anwenden. KNOP u. SCHNEDERMANN (*J. prakt. Chem.* **37**, (1846) 461; *Ann.* **64**, (1847) 300). — Kupferrote verfilzte feine Nadeln, u. Mk. platte vierseitige Säulen, die das Licht mit blaßgrüner Farbe durchfallen lassen (im Sonnenlicht mit bloßem Auge wahrnehmbar). KNOP. Durchscheinend, vollkommen metallglänzend. In der Durchsicht pistaziengrün, in der Aufsicht im reflektierten Licht von schwer beschreibbarer Farbe, noch stärker rot als Kupferrot. [Weitere Angaben im Original.] Nadelförmige, 2 bis 6 mm lange, äußerst dünne tetragonale Kristalle, die durch eine Kombination des ersten und zweiten quadratischen Prismas gebildet werden, von denen sich eines vor dem andern gewöhnlich durch größere Ausdehnung seiner Flächen auszeichnet. G. VOM RATH (*Pogg.* **110**, (1860) 110). — Verliert in der Leere über H_2SO_4 schon bei mittlerer Wärme H_2O, schwärzt sich und ist dann nicht mehr vollständig l. in W. Erhitzen schwärzt zunächst unter Entw. von CN, färbt dann gelbweiß und schm. endlich zu einer braunen M. Beim Glühen mit der dreifachen Menge NH_4Cl hinterbleibt Pt und von KCN freies KCl. — Sll. in W. zu einer farblosen Lsg., die nach dem Abdampfen beim Erkaltenlassen wieder die roten Nadeln liefert. Unl. in A. Wss. NH_3 und K_2CO_3 reduzieren beim Digerieren zu $K_2Pt(CN)_4$. H. konz. H_2SO_4 zers. unter Abscheidung eines gelblichen Pulvers, das beim Glühen CN entwickelt und einen Pt und K enthaltenden Rückstand hinterläßt. K. konz. HCl färbt pomeranzengelb und entfärbt dann. Beim Erkalten tritt wieder die kupferrote Farbe auf. KNOP.

			KNOP.			GERHARDT.
2K	78.4	17.37	17.55	17.70	17.40	17.4
Pt	198	43.86	43.45	43.40	43.50	42.7
5C	60	13.29	14.33	} 31.00	30.90	28.2
5N	70	15.51				
$2^1/_2H_2O$	45	9.97	10.36	10.80	9.93	11.7
$K_2Pt(CN)_5,2^1/_2H_2O$	451.4	100.00		102.90	101.73	

Für die Formel $K_2Pt(CN)_6,3H_2O$ ber. GMELIN 16.12% K, 40.71 Pt, 14.80 C, 17.27 N, 11.10 H_2O. — GERHARDT's Analysen nach *ds. Handb.*, *4. Aufl.*, Suppl. I, 70).

β^2) *Mit 3 Mol. H_2O.* — 1. Aus $K_2Pt(CN)_4$ durch die Dämpfe von HNO_3 im Exsikkator. — 2. Man arbeitet zerriebenes $K_2Pt(CN)_4$ mit der äq. Menge HNO_3 der D. 1.3 gut mit einem Pistill durch, läßt 5 bis 6 Minuten stehen, preßt sehr gut zwischen Fließpapier ab, löst in möglichst wenig k. W. und krist. drei- bis viermal um. — 3. Man versetzt eine bei gewöhnlicher Temp. gesättigte $K_2Pt(CN)_4$-Lsg. mit der äq. Menge HNO_3 der D. 1.3, läßt verdunsten und krist. einige Male um. — Kupferartig metallglänzende, im durchfallenden Licht grüne feine, nicht bestimmbare Nadeln. Wird, ohne den Glanz zu verlieren, bei 100° dunkler, bei 180° dunkelgrün, bei 200° gelb. Wl. in k., sll. in h. W.; swl. in verd. A.; unl. in konz. A. und in Ae. HNO_3 und H_2SO_4 zers. unter B. von KNO_3 bzw. K_2SO_4 und $Pt(CN)_2$. P. WESELSKY (*Ber. Wien. Akad.* [II] 20, (1856) 282; *J. prakt. Chem.* 69, (1856) 280).

			WESELSKY.			
2K	79.4	17.23	17.339	17.578		
Pt	197.4	42.838	43.293	42.968		
5CN	130	28.214				
$3H_2O$	54	11.718			12.823	13.54
$K_2Pt(CN)_5,3H_2O$	460.8	100.000				

d) *Kaliumplatinicyanid.* $K_2Pt(CN)_6,3H_2O$. (?) — S. unter c, β^1).

B. *Kaliumcyanid-Platintricyanid-Ammoniak.* $KPt(CN)_4,NH_3$. — Man gibt NH_3 zu trocknen Kristallen von $2K_2Pt(CN)_4,K_2PtCl(CN)_4,9H_2O$ [G, a) auf S. 805], zerreibt die Kristalle unter der Fl. oder läßt stehen, bis keine Spur mehr von den rot gefärbten Nadeln zu bemerken ist, filtriert oder saugt ab, wäscht mit A. und trocknet an der Luft. — Weißgelbes Pulver aus tetraederähnlichen Kristallen. — Wird beim Erhitzen auf dem Platinspatel dunkler gelb, und gibt wenig NH_3 ab, indem es teilweise zerstäubt und verglimmt, teilweise schm. und erst bei höherer Temp. zers. wird. — Das frisch dargestellte ist ll. in W. und verd. NH_3; nach längerem Liegen an der Luft swl. Beim Vers., die Verb. umzukristallisieren, erhält man nach dem Konz. der Lsg. auf dem Wasserbade und Stehenlassen kaum Spuren von Kristallen. Hat das Abdampfen etwas länger gedauert, so trocknet die Fl. zu einem gelben amorphen, in noch w. Zustande wie Glas in rissige Stücke zerspringenden Rückstand ein. KOH treibt auch bei anhaltendem Kochen nicht sämtliches NH_3 aus. TH. WILM (*J. russ. phys. Ges.* 21, (1889) 346, 436; *Ber.* 22, (1889) 1543).

		WILM.			
K	11.01	10.75	10.63	8.73	8.76
Pt	54.91	53.67	52.56	53.66	53.47
C	13.51			13.14	13.16
N	19.71			19.80	
H	0.84			1.54	1.50
$KPt(CN)_4,NH_3$	99.98			96.87	

C. *Kaliumplatocyanid mit Sauerstoff, Wasserstoffperoxyd und Salpetersäure.* (?)
a) *Allgemeines.* — Die Verbb. bestehen nicht. Was dafür gehalten wurde, ist im wesentlichen $2K_2Pt(CN)_4,K_2PtCl(CN)_4,9H_2O$ [Verb. G, a) auf S. 805], das sich bilden konnte, weil das Ausgangsprodukt $K_2Pt(CN)_4$ einen Gehalt an Cl hatte. Auch bei Anwendung von ganz reinem $K_2Pt(CN)_4$ lassen sich die Verbb. nicht erhalten. TH. WILM (*Ber* 21, (1888) 1434).

b) $6[K_2Pt(CN)_4,3H_2O]O$. — Man elektrolysiert $K_2Pt(CN)_4$-Lsg. — Kupferrote Kristalle an der Kathode. TH. WILM (*J. russ. phys. Ges.* 19, (1887) 243; *Ber.* 20, (1887) *Ref.*, 313 [I]).

c) $3[K_2Pt(CN)_4,3H_2O]H_2O_2$. — Man versetzt die Lsg. von d) mit etwas H_2SO_4 und H_2O_2 und läßt stehen. — Kristalle. WILM (I).

d) $3[K_2Pt(CN)_4,3H_2O]HNO_3$. — Durch Einw. von k. konz. HNO_3 auf $K_2Pt(CN)_4$. — Kristalle. WILM (I).

D. *Kaliumplatonitritoxalat.* $K_2Pt(NO_2)_2(C_2O_4),H_2O$. — *Bzw. Kaliumplatooxalonitrit.* — 1. Man löst etwa 200 g $K_2Pt(NO_2)_2,2H_2O$ in etwa 2 l h. W., fügt überschüssige krist. Oxalsäure (100 g) hinzu, kocht, läßt, wenn die Entw. der nitrosen Dämpfe aufgehört hat und die Fl. gelb geworden ist, erkalten und preßt die Kristalle zwischen Papier. Ausbeute etwa 160 g. M. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 482 [I]). Verdunstet man vor dem Erkaltenlassen die gelbe Fl. von 2 l auf 0.5 l, so erhält man im ersten Anschuß 180 g Salz, ohne daß die Reinheit leidet. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] 25, (1901) 159 [II]). — 2. Man gießt in h. konz. Lsg. von $K_2Pt(NO_2)_4$ (1 Mol.) eine Lsg. von Oxalsäure (etwas mehr als 1 Mol. [α] oder größeren Ueberschuß [β]) und läßt, wenn die zuerst grün gefärbte Fl. goldgelb geworden ist, erkalten. Bei Anwendung von weniger Oxalsäure erhält man dasselbe Salz, doch läßt die Mutterlauge dann einen Teil unverändertes Kaliumplatonitrit ausfallen. VÈZES (I, 144). — 3. Man mischt die Lsgg. äq. Mengen Kaliumplatonitrit und -oxalat, wobei helles Kaliumplatooxalat gelbes Nitritoxalat, das dunkle isomere dagegen das grünliche Salz gibt. VÈZES (I, 147). — 4. Aus überschüssigem $K_2C_2O_4$ und $K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$. VÈZES (I, 147).

Nach (1) hellgelbe prismatische Kristalle, u. Mk. gewöhnlich ein Parallelogramm mit einem spitzen Winkel von etwa 68°. Wirkt auf polarisiertes Licht; Auslöschungsschiefe etwa 25° mit einer der Seiten des Parallelogramms. VÈZES (I, 483). Nach (2, α) hellgelber kristallinischer auf polarisiertes Licht wirkender Nd., nach (2, β) gelblich grün (wohl infolge eines geringen Gehaltes an Platooxalat). VÈZES (I, 145). [Aehnlich nach (3), s. oben.] Monokline durchsichtige glänzende 3 bis 4 mm lange, 2 mm breite und 0.5 mm dicke Kristalle mit gut ausgebildeten Flächen. a : b : c = 0.4131 : 1 : 0.3340. β = 111° 39′ 51″. Verlängert nach der Zone h′{100} g¹{010} und abgeplattet nach g¹. g¹{010} (vorherrschend), m{110}, p{001}, e½{011}, a¹{$\bar{1}$01}. (110) : (010) = 62° 2′, (1$\bar{1}$0) : (110) = 47° 56′, (010) : (011) = 70° 6′ 10″, (010) : (001) = 90° 1′ 5″, (110) : (011) = 63° 27′ 45″, (011) : ($\bar{1}$01) = 50° 51′ 50″, ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10) = 65° 41′ 15″, (001) : ($\bar{1}$01) = 47° 52′ 51″. Ebene der optischen Achsen senkrecht auf g¹. GOGUEL (bei VÈZES (I, 483); auch *Z. Kryst.* 34, (1901) 629). — Luftbeständig. Verwittert über 100° unter Verlust des H_2O (bei nicht über 110° bisweilen erst in mehreren Tagen). Bei 240° wird das nach Verlust des H_2O hellgraue Salz plötzlich schwarz unter Entw. von CO_2 und Hinterlassen von Pt und KNO_2. — Swl. in k. W. Die Löslichkeit wächst sehr schnell mit der Temp.: 1 T. löst sich in 60 T. k., in 7 T. sd. W. Die wss. Lsg. ist sehr beständig; sie kann ohne Aenderung der Verb. gekocht und zur Trockne verdampft werden. Unl. in Alkohol. VÈZES (I, 483). — NH_3 gibt mit der Lsg. sofort einen reichlichen weißen Nd. von $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$. Cl bildet in der h. Lsg. K_2PtCl_6 und entwickelt NO_2 und CO_2. Br und J wirken entsprechend, letzteres weniger ausgesprochen. HCl bzw. HBr wandelt in K_2PtCl_6 bzw. K_2PtBr_6 um, ohne B. von Zwischen-Prodd. (wie Platodichloronitrit). HJ fällt PtJ_4. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 930 [III]). $CaCl_2$, $PbCl_2$, $CuCl_2$, $MgBr_2$ und PbJ_2 liefern die entsprechenden Kaliumplatodinitrithaloide. [Siehe $K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$, $K_2Pt(NO_2)_2Br_2,H_2O$ und $K_2Pt(NO_2)_2J_2,2H_2O$, S. 777, 784 und S. 789.] VÈZES (I, 148). Andere Cu-Salze geben entsprechende Verbb. Aehnlich wirken $NiCl_2$ und $NiBr_2$. $AgNO_3$ fällt $KAg(NO_2)_2(C_2O_4),H_2O$ [s. dieses]. VÈZES (III, 930).

								Vèzes.					
			nach			(1)					(2, α)		
2K	78.3	16.62		16.50	16.57		16.64	16.60	16.25	16.49			
Pt	194.8	41.34		41.57	41.55	41.33	41.06	41.64	41.81	41.64			
2N	28.1	5.96				5.95					5.75	5.58	5.73
2C	24.0	5.09				5.09					5.58	5.50	5.35
8O	128.0	27.17											
H_2O	18.0	3.82	3.92	3.60	3.84						3.89		
$K_2Pt(NO_2)_2(C_2O_4),H_2O$	471.2	100.00											
$2KNO_2 + Pt$	365.2	77.50	77.44	77.80	77.70			78.08	77.25	77.80			
$K_2SO_4 + Pt$	369.1	78.33		78.30	78.43		78.10	57.59	77.99	78.34			
C_2O_4	88.0	18.68	18.64	18.52	18.46	18.65					20.44	20.15	19.61

E. *Kaliumplatininitratcyanid mit Kaliumplatocyanid.* $[K_2Pt(CN)_4]_6(NO_3)_2$. — Besteht, ähnlich wie die Cl-Verb. [s. $5K_2Pt(CN)_4,K_2PtCl(CN)_4,21H_2O$ (S. 807)]. E. A. Hadow (*Chem. Soc. Quart. J.* **13**, 106; *J. B.* **1860**, 226). [Nähere Angaben fehlen.]

X^c. Platin, Kalium, Kohlenstoff und Schwefel. A. *Kaliumplatinrhodanide.* a) *Kaliumplatorhodanid.* $K_2Pt(SCN)_4$. α) *Allein.* — 1. Man löst $Pt(CN)_2$ in wss. KSCN und verdampft die rote Lsg. vorsichtig zur Kristallisation. — 2. Man trägt K_2PtCl_4 allmählich in mäßig w. konz. KSCN-Lsg. ein, läßt erkalten und krist. die kleinen Nadeln aus h. Alkohol um. Buckton (*J. Chem. Soc.* **7**, (1854) 22; *Ann.* **92**, (1854) 286; *J. prakt. Chem.* **64**, (1855) 70). — Rote sternförmig vereinigte sechsseitige Prismen. Buckton. — Addiert in NH_3-Atm. [Näheres im Original] langsam 2 Mol. NH_3 (gef. 2.139 u. 1.932), wobei es hellgelb wird. Bei —10° bildet es ein schwach grünes fl. Ammoniakat. Die bei gewöhnlicher Temp. aufgenommenen 2 Mol. NH_3 werden in der Leere nicht abgegeben (gef. 1.911 u. 2.120 Mol.). W. Peters (*Ber.* **41**, (1908) 3178; *Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 173 [I]). Addiert sehr schnell bzw. langsam, indem es hellbraun bzw. dunkelbraun wird, 6 Mol. CH_3NH_2 bzw. 4 Mol. $(CH_3)_2NH$ (gef. 5.781 bzw. 4.000 u. 4.141), behält davon in der Leere 4 bzw. 2 (gef. 3.805 bzw. 2.158 u. 2.112) und nimmt dann von neuem je 2 Mol. (gef. 1.943 bzw. 2.030 u. 1.984) auf. W. Peters (*Z. anorg. Chem.* **89**, (1914) 197 bzw. 203 [II]). — L. in 2½ T. W. von 15.5°, noch reichlicher l. in h. W. und w. A. Die Lsg. fällt Ag-Salze gelb und Cu¨-Salze schwarz; Hg˙-, Fe¨- und neutrale Pb¨-Salze nicht. Buckton.

			Buckton.
2K	78.4	15.38	15.27
Pt	198.0	38.98	38.78
4S	128.0	25.18	25.44
4C	48.0	9.44	9.34
4N	56.0	11.02	10.66
$K_2Pt(SCN)_4$	508.4	100.00	99.49

β) *Mit Ammoniak.* — S. unter α).

γ) *Mit Methylaminen.* — S. unter α).

b) *Kaliumplatinirhodanid.* $K_2Pt(SCN)_6$. α) *Allein.* α¹) *Wasserfrei.* — Man krist. nach (2) dargestelltes α²) aus Alkohol. I. Guareschi (*Giorn. della R. Accad. di Med.* **1891**; *C.-B.* **1891** II, 620). Die von E. Billows (*Riv. miner. crist. ital.* **39**, (1909) 21; *Z. Kryst.* **50**, (1912) 509) gemessenen Kristalle waren von A. Minozzi [bei Billows] dargestellt. — Dunkel karminrote sehr kleine Kristalle. Hexagonal holoedrisch. a : c = 1 : 0.7829. Nach {0001} tafelförmig, gewöhnlich die Kombination {0001} und {11$\bar{2}$1}, selten mit {44$\bar{8}$5}. [Winkelmessungen im Original.] Optisch einachsig. Billows. Aus α²), nach Darst. (2) tief karminrote hexagonale

Pyramiden von ekelerregendem Geschmack. G. B. BUCKTON (*J. prakt. Chem.* **64**, (1855) 65). — Das orangerote aus α^2) durch Trocknen erhaltene Prod. addiert in einer NH_3-Atm. ziemlich schnell, indem es dabei hellgelb wird, 12 Mol. NH_3 (gef. 12.044 u. 11.814), behält davon in der Leere 6 Mol. (gef. 6.074 u. 6.186) und nimmt dann wieder 6 Mol. (gef. 6.012 u. 6.074) auf. PETERS (I). Es addiert langsam, indem es fl. und braun wird, 14.35, 13.66, 13.15 Mol. CH_3NH_2, behält davon in der Leere 5.860 und nimmt dann von neuem 12.05 auf. Von $(CH_3)_2NH$ werden 12.28 Mol. addiert, 4.095 behalten und 7.775 Mol. wieder addiert. PETERS (II, 198, 204). — [Analysen s. bei α^2).]

α^2) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Die von V. MARCANO (*Bull. soc. chim.* [2] **33**, (1880) 250) erhaltene Verb. war nicht, wie er annahm, $Pt(SCN)_8,2H_2O$, sondern die vorliegende. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. chim.* [2] **33**, (1880) 402 [II]). — 1. Aus H_2PtCl_6 und h. KSCN-Lsg. [α]. WYROUBOFF (II). Man mischt in der Hitze etwa 10 %ige KSCN-Lsg. mit einer kleinen Menge H_2PtCl_6-Lsg. und läßt erkalten [β]. WYROUBOFF (*Ann. Chim. Phys.* [5] **10**, (1877) 417 [I]). Man gibt konz. H_2PtCl_6-Lsg. zu h. KSCN-Lsg. und läßt stehen. MARCANO. Die KSCN-Lsg. muß konz. und 70° bis 80° w. sein und mit H_2PtCl_6 längere Zeit stehen bleiben. Gibt man das H_2PtCl_6 zu k. wss. KSCN, so wird HSCN frei, und es scheidet sich K_2PtCl_6 ab. BUCKTON. — 2. Besser als nach (1) trägt man in eine mäßig konz. Lsg. von 5 T. KSCN allmählich und unter gelindem Erwärmen 4 T. trocknes K_2PtCl_6 ein, filtriert noch heiß und läßt erkalten. BUCKTON. — 3. Durch Einw. von Br auf eine Lsg. von $K_2Pt(SCN)_4$ in möglichst wenig Wasser. A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Gazz. chim. ital.* **30**, (1900) II, 592).

Nach (1, β) ziemlich hell karmoisinfarbig, WYROUBOFF; rote Kristalle mit sehr glänzenden Flächen, MARCANO; rote oder goldgelbe glänzende Plättchen. BUCKTON. Nach (2) sechsseitige Tafeln. BUCKTON. Dunkelrot, nach dem Trocknen bei 100° orangerot. PETERS (I, 179). Die Kristalle sind Abschnitte eines regulären Oktaeders mit meist durch ein Rhombendodekaeder abgestumpften Kanten. W. KEFERSTEIN (*Pogg.* **99**, (1856) 275; *J. prakt. Chem.* **69**, (1856) 303). Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.653 : 1 : 2.044. β = 99° 14′. Meist tafelförmige Kristalle nach c{001} oder pyramidal durch Vorherrschen von m{110} und o{11$\bar{1}$}; ferner i{11$\bar{2}$}, q{011}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *65° 35′; (110) : (001) = *82° 15′; ($\bar{1}$12) : (001) = *67° 55′; ($\bar{1}$11) : (001) = 82° 19′; (011) : (01$\bar{1}$) = 52° 44′; (011) : ($\bar{1}$12) = 51° 38′; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}$$\bar{1}$) = 60° 52′. Vollkommen spaltbar nach m, weniger nach c. WYROUBOFF (I) mit Korrekturen von NEGRI (*Riv. miner. crist. ital.* **9**, (1891) 80). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, *Leipzig* **1908**, II, 16). Von MINOZZI dargestellte Kristalle: Hellkarminrot. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.6224 : 1 : 0.9712. {001} vorherrschend; ferner {010}, {110}, {111}, {021}. Nächst der Basis besitzt {110} die größte Fläche, dann folgt {010}. An mkr. Kristallen Drillinge nach {110}. Ebene der optischen Achsen parallel {010}. Eine positive Mittellinie tritt aus {001} senkrecht aus. 2 E ist sehr groß. BILLOWS. D.[19] 2.370, D.[18] 2.342 [für das Salz mit Kristallwasser?]. F. W. CLARKE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **14**, (1877) 282). — An der Luft sehr leicht veränderlich, selbst beim Aufbewahren im verschlossenen Glasrohr, wobei es unter Verlust von H_2O undurchsichtig und ziegelrot wird. WYROUBOFF (I). Verwittert an der Luft nicht sehr leicht, gibt aber über $CaCl_2$ in wenigen Stunden das H_2O ab. GUARESCHI. Entzündet sich schon beim mäßigen Erhitzen an der Luft und verbrennt mit blauer Flamme. Unter Abschluß von Luft zerfällt es bei Rotglut in KSCN, Pt und Gase. BUCKTON. — L. in 12 T. W. von 60°, leichter l. in sd. W., noch leichter in Alkohol. BUCKTON. Die Lsg. ist hellfarbig. WYROUBOFF (I). Elektrische Molarleitfähigkeit für Lsgg. mit 1 g-Aeq. in v l bei 25° nach P. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **23**, (1900) 375):

v	32	64	128	256	512	1024	∞
μ	100.8	104.9	108.2	112.0	115.1	118.0	124.0

— Rauchende HNO_3 scheidet unter heftiger Entw. von NO und CO_2 ein orangefarbiges Pulver ab, das bei dauernder (achttägiger) Einw. der HNO_3 zuletzt völlig weiß und schwefelfrei wird. Die Analyse dieses weißen Körpers, der in W. fast unl. ist, Lackmus rötet und aus seiner Lsg. in konz. wss. KOH durch Säuren wieder gefällt wird, führte zu der Formel $Pt_2C_2N_2O_2$. Der orangegelbe Körper ist ein Gemenge des weißen mit CNS. C. CLAUS (*Ann.* **99**, (1856) 55). H_2S zers. in KSCN und PtS_2. KOH verwandelt in eine rote gallertartige M. Die wss. Lsg. wird beim Erhitzen mit $FeCl_3$ fast schwarz und undurchsichtig von sich ausscheidenden glänzenden Körnchen. BUCKTON. Viele organische Basen liefern gut definierbare Ndd. GUARESCHI.

		WYROUBOFF. (1, α)	MARCANO. (1)	BUCKTON.			MIOLATI u. BELLUCCI. (3)	
K	12.52	10.9		12.73				
Pt	31.73	29.7	29.7	31.64	31.49	31.77	31.5	31.4
S	30.76	29	38.7	30.70	30.96			
C	11.53		31.4	11.64	11.78			
N	13.46			13.54	13.56	13.66		
$K_2Pt(SCN)_6$	100.00			100.25				
H_2O	5.45	5.2						

MARCANO ber. für $Pt(SCN)_3,2H_2O$ 29.8% Pt, 38.7 S und 31.5 CN. — Gef. 59.3 und 59.6% K_2SO_4 + Pt (ber. 59.4). MIOLATI u. BELLUCCI.

β) *Mit Ammoniak.* — S. unter α[1]).

γ) *Mit Methylaminen.* — S. unter α[1]).

B. *Kaliumplatoplatinisulfatcyanid.* $9K_2Pt(CN)_4,K_2Pt(SO_4)(CN)_4,xH_2O$.(?) — Nach HADOW *Oxysulfoplatinocyankalium.* — 1. Durch Zusatz von PbO_2 zu mit H_2SO_4 angesäuerter $K_2Pt(CN)_4$-Lsg. E. A. HADOW (*Chem. Soc. Quart. J.* **13**, 106; *J. B.* **1860**, 229). Man gibt langsam PbO_2 zu konz. mit etwas verd. H_2SO_4 angesäuerter $K_2Pt(CN)_4$-Lsg., wobei jedes Teilchen PbO_2 beim Eintreten in die Fl. sogleich von einem Gewächs von bronzefarbigen kleinen Nadeln umgeben wird, löst die Kristalle durch Erwärmen der Fl., filtriert vom überschüssigen PbO_2 ab, läßt kristallisieren, und wäscht die Kristalle mit wenig k. Wasser. L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* **101**, (1912) 1087). — 2. Man verfährt wie nach (1) mit MnO_2, wobei man ein etwas mit $MnSO_4$ verunreinigtes Prod. erhält. LEVY. — Kupferrote moosartig verästelte Masse. HADOW. Bronzefarbige sehr kleine nadelförmige Kristalle. Ll. in k. W. zu einer sehr leicht unter Abscheidung von $Pt(CN)_2$ zersetzlichen Lsg. Macht J aus KJ frei. Verhält sich im übrigen wie das Sulfat eines schwach elektronegativen Metalls. Ba-Salze geben doppelte Umsetzungen. Die ber. Mengen $Ba(CN)_2$ und $Pt(CN)_2$ liefern bronzefarbige Nadeln. LEVY.

	Berechnet für die wasserfreie Verb.	LEVY. Gefunden nach (1)	(2)
K	20.1	19.0	20.4
Pt	50.2	50.0	50.2
SO_4	2.8	2.6	2.6

C. *Kaliumplatorhodanid-Kohlenoxyd.* $KPt(SCN)_3,CO$. — S. $[Pt(CO)(SCN)_3]K$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 658.

X[d]. Platin, Kalium, Kohlenstoff und Selen. *Kaliumplatiniselenocyanid.* $K_2Pt(SeCN)_6$. α) *Allein.* α[1]) *Wasserfrei.* — Man gibt in alkoh. Lsgg. H_2PtCl_6 zu KSeCN, kocht den rötlichbraunen schweren Nd., wobei er dunkler wird und sich zum Teil löst, filtriert, läßt kri-

stallisieren und krist. aus A. um. J. W. Clarke mit L. Dudley (*Ber.* **11**, (1878) 1325). Aus abs. alkoh. Lsgg. von H_2PtCl_6 und KSeCN. Man trocknet in der Leere. W. Peters (*Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 183). Auch dargestellt von A. Minozzi bei E. Billows (*Riv. miner. crist. ital.* **36**, (1909) 49; *Z. Kryst.* **50**, (1912) 494). — Schwärzliche im Mittel 2 mm große Kristalle. Billows. Im reflektierten Lichte schwarze, im durchgehenden dunkelgranatrote Schuppen; einmal regelmäßige sechsseitige Tafeln von einigen mm Durchmesser. Clarke mit Dudley. Rhombisch hemimorph. a : b : c = 0.5989 : 1 : 0.9565. Vorherrschend {001} und {00$\bar{1}$}, untergeordnet {110} und {010}; schmal {011} und {111}, noch schmäler und sehr selten {023} und {223}. [Winkelmessungen im Original.] Billows. $D.^{10.2}$ 3.37, $D^{12.5}$ 3.378. Clarke mit Dudley. — Wird bei 80° zers. Addiert, ohne die Farbe zu ändern, in NH_3-Atm. 6 Mol. (gef. 6.071 u. 6.011) und behält sie auch in der Leere (gef. 6.217 u. 5.921). Peters. — Gef. 8.57 % K, 21.64 Pt (ber. 8.61, 21.73). Clarke mit Dudley.

α^2) *Mit 2 Mol.* H_2O. — Dargestellt von Minozzi. — Rote durchsichtige im Mittel 2 mm große Kristalle. Trigonal skalenoedrisch. $\varrho = 38°31^1/_2'$. Tafelförmig nach {111}, von den Seitenflächen {11$\bar{1}$} vorherrschend, {100} und {5$\bar{1}\bar{1}$} etwas kleiner; sehr selten und stets sehr schmal {2$\bar{1}\bar{1}$}. [Winkelmessungen im Original.] Optisch einachsig. Billows.

β) *Mit Ammoniak.* — S. unter α^1).

X^e. Platin, Kalium, Kohlenstoff und Chlor. A. *Kaliumplatochlorid mit Olefinen.* a) *Mit Aethylen.* $KPtCl_3,C_2H_4,H_2O$. — S. $[Pt(C_2H_4)Cl_3]K,H_2O$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 654.

b) *Mit Propylen.* $KPtCl_3,C_3H_6,H_2O$. — S. $[Pt(C_3H_6)Cl_3]K,H_2O$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 656.

c) *Mit Amylen.* $KPtCl_3,C_5H_{10},H_2O$. — S. $[Pt(C_5H_{10})Cl_3]K,H_2O$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 656.

B. *Kaliumplatochlorid-Allylalkohol.* $KPtCl_3,C_3H_5OH$. — S. $[Pt(C_3H_5OH)Cl_3]K$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 659.

C. *Kaliumplatinichloridoxalat.* $K_2PtCl_2(C_2O_4)_2,H_2O$. — *Bzw. Kaliumdichloroplatinoxalat.* $Cl_2Pt(C_2O_4)_2K_2,H_2O$. — Darst. genau entsprechend der des Na-Salzes [S. 836]. — Prismatische Kristalle. Aussehen und Eigenschaften wie beim Na-Salz. — Gef. 15.2 %K, 36.0 Pt, 13.5 Cl, 32.6 C_2O_4, 3.1 H_2O, Summe 100.4 (ber. 14.5, 36.1, 13.2, 32.7, 3.5). A. Werner mit E. Grebe (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 384); E. Grebe (*Ueber eine eigentüml. Klasse von Verbb. der Platoso- und Platinioxalsäure, Dissert., Zürich* (*München*) 1898, 28).

D. *Kaliumplatochlorid-Aethylamin.* $KPtCl_3,C_2H_5NH_2$. — S. $[Pt(C_2H_5NH_2)Cl_3]K$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 648.

E. *Kaliumplatinichlorid-Methylamin* und *-Dimethylamin.* K_2PtCl_6,xCH_3NH_2 *und* $x(CH_3)_2NH$. — S. die Angaben von Peters bei K_2PtCl_6 [S. 774].

F. *Kaliumplatinichlorid-Pyridin.* K_2PtCl_5,C_5H_5N. — S. $[Pt(C_5H_5N)Cl_5]K$ bei den Monamminplatinisalzen (Platiaken), S. 650.

G. *Kaliumplatinchloridcyanide.* a) *Verbindung des dreiwertigen Platins [Kaliumplatychloridcyanid] mit Kaliumplatocyanid.* $2K_2Pt(CN)_4,K_2PtCl(CN)_4$, $11(9?)H_2O$. *Oder (?) Kaliumplatocyanid mit Chlor oder Chlorwasserstoff.* $3[K_2Pt(CN)_4,3H_2O]Cl$ *oder* $3[K_2Pt(CN)_4,3H_2O]HCl$. — Th. Wilm gab zuerst (*J. russ. phys. Ges.* **18**, (1886) 181, 402; *Ber.* **19**, (1886) 963 [I]) die Formel $3[K_2Pt(CN)_4,3H_2O]Cl$

(*Kaliumplatocyanid-Chlor*) an, später (*Ber.* 21, (1888) 1454 [II]) $2K_2Pt(CN)_4,K_2PtCl(CN)_4$, $9H_2O$. — Letztere Verb. enthält 11 Mol. H_2O. Davon entweichen bei 100° bis 120° 9 Mol., die letzten 2 aber selbst nicht bei 250° bis 270°. Th. Wilm (*J. russ. phys. Ges.* 21, (1889) 346, 436; *Ber.* 22, (1889) 1546). — Außer dieser Verb. führt Wilm (I) noch ein Prod. $3[K_2Pt(CN)_4,3H_2O]HCl$ an, von dem die Angaben [Darst. (2) und Analysen] hier gebracht sind. — S. a. die Angaben unter X^b, C., S. 800.

1. Man läßt Cl auf recht konz. $K_2Pt(CN)_4$-Lsg. einwirken und saugt schnell ab. Eine frisch dargestellte noch KCN oder K_2CO_3 enthaltende Lsg. muß man vor Einw. des Cl erst mit HCl sättigen. In verd. Lsgg. wird bei zu weit gehender Chlorierung farbloses $K_2PtCl_2(CN)_4$ gebildet. Man kann zur überchlorierten Lsg. wieder frisches $K_2Pt(CN)_4$ geben. [Zahlreiche weitere Einzelheiten im Original.] Wilm (I). — 2. Man säuert kaum w. konz. $K_2Pt(CN)_4$-Lsg. mit reiner HCl schwach an, läßt bei gew. Temp. stehen, saugt ab, reinigt durch vorsichtiges Umkristallisieren aus wenig k. W. und wäscht mit A. aus. [Ueber einen oft beigemengten gelblich weißen amorphen Nd., der wahrscheinlich ein Hydrat von $Pt(CN)_2$ ist, s. das Original.] Wilm (I). — 3. Man gibt zu konz. $K_2Pt(CN)_4$-Lsg. HCl und H_2O_2 und läßt stehen. Wilm (II, 1440). — Ausgezeichnet kupferrot metallglänzende prismenförmige feine Nadeln. Der Glanz tritt namentlich im dunklen Felde u. Mk. besonders schön auf. Zeigt je nach der Feinheit und der Lage zum ein- und auffallenden Licht mitunter außer einem roten einen gelbroten bis messinggelben Schimmer. Durchscheinend; die eigentliche Farbe ist ein schwer beschreibbares grünliches Rotbraun. Am feinsten scheiden sich die Nadeln nach (2) aus. Sie zeigen während ihrer B. u. Mk. oft eigentümlich haarfein geschwungene und mannigfach gebogene einzelne Fäden. Beim späteren Dickerwerden kreuzen sich die meist einzeln und schön an beiden Enden ausgebildeten Nadeln zu hübschen Gruppen und Haufen. Krist. aus reiner wss. Lsg. viel schwerer als aus solcher mit andern Beimengungen und dann in fest an der Wand haftenden kristallinischen Schichten, in der Mitte in fächerförmig gruppierten Nadeln. — An der Luft völlig beständig. Wird bei 120° wasserfrei, wobei die Farbe meist dunkel blaugrün wird, die Kristallgestalt aber bestehen bleibt. — Die wasserfreie Verb. ist sehr hygroskopisch. [Farbenerscheinungen während der Wasseraufnahme an der Luft im Original.] L. in W. zu einer farblosen Lösung. Gibt schon bei gewöhnlicher Temp. das Cl [bzw. HCl] an Alkalihydroxyde oder -karbonate ab unter Rückbildung von $K_2Pt(CN)_4$. Macht leicht J aus KJ frei. Wilm (I).

	Berechnet für		Wilm.	
	$3[K_2Pt(CN)_4,3H_2O]Cl$	$3[K_2Pt(CN)_4,3H_2O]HCl$	nach (1)	(2)
K	17.70	17.76	17.69	17.89
Pt	44.03	44.01	43.64	43.50
Cl	2.67	2.67	2.49	2.71
CN	23.48	23.46	22.50	24.49
H_2O	12.19	12.18	12.01	11.75
	100.07	100.08	98.33	100.34

b) *Kaliumplatinichloridcyanid.* $K_2PtCl_2(CN)_4$. b[1]) *Allein.* α) *Wasserfrei.* — Aus β) [nach (1) für die analysierte Verb.] bei gelinder Wärme. W. Knop u. Schnedermann (*J. prakt. Chem.* 37, (1846) 465).

			Knop u. Schnedermann.
2K	78.4	17.38	18.32
Pt	198	43.88	43.15
2Cl	70.8	15.69	15.26
4CN	104	23.05	
$K_2PtCl_2(CN)_4$	451.2	100.00	

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Ist als *Chlorplatinidcyankalium* mit der Formel $K_2.(CN)_4.PtCl_2,2H_2O$ aufzufassen. N. O. Holst (*Lunds Årsskr.* [II] 10, (1873) VI, 27). — 1. Man löst $K_2Pt(CN)_6$ in fast sd. verd. Königswasser, dampft die Lsg.

im Wasserbade zum Kristallisieren ab, befreit von beigemengten Kristallen des KCl mechanisch, reinigt durch mehrmaliges Umkristallisieren und trocknet. KNOP u. SCHNEDERMANN. — 2. Aus $K_2PtJ_2(CN)_4$ und Chlor. C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* 2, (1869) 203; *Bull. soc. chim.* [2] 13, (1870) 144). — 3. Man dampft mit HCl angesäuerte und mit überschüssigem H_2O_2 versetzte $K_2Pt(CN)_4$-Lsg. ein. WILM (II). — 4. Aus mit HCl angesäuerter $K_2Pt(CN)_4$-Lsg. auf Zusatz von $KMnO_4$. E. A. HADOW (*Chem. Soc. Quart. J.* 13, (1860) 112). — Große Kristalle. KNOP u. SCHNEDERMANN. Farblose oder schwach gelbliche kristallinische Masse. WILM. Triklin pinakoidal. Wegen leichten Verwitterns nur ungenau meßbare Kristalle von wechselndem Habitus und den Formen c{001}, m{110}, μ{1$\bar{1}$0}, o{11$\bar{1}$}, a{100}, b{010}, q{011}. Beobachtete Werte: (110):(1$\bar{1}$0) = 77°; (110):(100) = 43°; (110):(010) = 57°; (110):(001) = 77° 30′; (1$\bar{1}$0):(001) = 67° 30′; (011):(001) = 46°; (11$\bar{1}$):(00$\bar{1}$) = 46°; (11$\bar{1}$):(010) = 57°. Zwillinge nach b. NAUMANN (*J. prakt. Chem.* 37, (1846) 465). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1906, I, 539). — Die Kristalle verwittern sehr schnell und verlieren die 2 Mol. H_2O (gef. 7.86%) schon bei gelinder Wärme vollständig; entwickeln bei stärkerem Erhitzen CN, und hinterlassen nach schwachem Glühen ein Gemenge von KCl und $Pt(CN)_2$, nach starkem von KCl und Platin. KNOP u. SCHNEDERMANN. Beim Erhitzen wird zunächst Cl abgegeben, und erst dieses oder eine viel höhere Temp. bewirkt die Abspaltung von CN. Die Zers. beginnt bei 250°. HOLST. — Läßt sich in wss. Lsg. durch NH_3 oder SO_2 oder Zn in $K_2Pt(CN)_5$ bzw. in $K_2Pt(CN)_4$ überführen nach $3K_2PtCl_2(CN)_4 + 2SO_2 + 3H_2O = 2K_2Pt(CN)_5 + Pt(CN)_2 + K_2S_2O_7 + 6HCl$ bzw. $K_2PtCl_2(CN)_4 + SO_2 + H_2O = K_2Pt(CN)_4 + SO_3 + 2HCl$. KNOP u. SCHNEDERMANN. In der Annahme, daß sich nicht $K_2Pt(CN)_5$ und $K_2Pt(CN)_4$, sondern $K_2Pt(CN)_6$ bzw. $K_2Pt(CN)_4$ bildet, gibt GMELIN (*ds. Handb., 4. Aufl.*, IV, 441) die folgenden Gleichungen an: für SO_2: $2K_2PtCl_2(CN)_4 + SO_2 + 2H_2O = K_2Pt(CN)_6 + Pt(CN)_2 + K_2SO_4 + 4HCl$, bzw. wie oben; für Zn: $2K_2PtCl_2(CN)_4 + Zn = K_2Pt(CN)_6 + Pt(CN)_2 + 2KCl + ZnCl_2$, oder $K_2PtCl_2(CN)_4 + Zn = K_2Pt(CN)_4 + ZnCl_2$. Aus Jodiden wird J ausgeschieden. $HgNO_3$ fällt weiß. Cuprisalze liefern einen blauen fein pulvrigen Nd. Bekleidet sich in konz. $K_2Pt(CN)_4$-Lsg. sofort mit kupferroten Nadeln. HADOW.

b[2]) *Mit Kaliumplatocyanid.* $5K_2Pt(CN)_4,K_2PtCl_2(CN)_4,21H_2O$. — *Bzw. Chloroplatinocyankalium,* $[K_2Pt(CN)_4]_6Cl_2,21H_2O$. — 1. Man behandelt den sechsten Teil einer konz. $K_2Pt(CN)_4$-Lsg. mit überschüssigem Cl und mischt nach gelindem Erwärmen den Rest zu. Dann krist. die Verb. in kurzer Zeit aus. — 2. Aus $K_2Pt(CN)_4$ und $K_2PtCl_2(CN)_4$. — Kupferfarbige Kristalle. HADOW. Quadratische Kombination, nadelförmige an den Enden abgebrochene Kristalle. VOM RATH (*Pogg.* 110, (1860) 110). Verliert 18 Mol. H_2O (gef. 11.8%) bei 100°, die 3 letzten Mol. (1.98%) erst bei 186°. Zn-Salz zers. in ausfallendes $Pt(CN)_2$ und in gel. bleibendes $K_2PtCl_2(CN)_4$. HADOW.

Bei 100°		HADOW.		
K	19.47	19.68		19.92
Pt	49.39	49.27	50.07	48.7
Cl	2.95	2.76	2.83	2.79
CN	25.95	25.83		
H_2O	2.24	2.19	2.23	
$K_{12}Pt_6Cl_2(CN)_{21},3H_2O$	100.00	99.73		

H. *Kaliumplatochloroglycin.* $KPtCl_2(NH_2.CH_2.CO_2)$. — S. $[Pt(NH_2.CH_2.CO_2)Cl_2]K$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 651.

J. *Kaliumplatochloroalanin.* $KPtCl_2(NH_2.CH_3.CH.CO_2)$. — S. die Verb. $[Pt(NH_2.CH_3.CH.CO_2)Cl_2]K$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 651.

K. *Kaliumplatinichloridcyanat.* $K_2PtCl_5(CNO),H_2O$. — Man mischt alkoh. Lsgg. von $PtCl_4$ und von Kaliumcyanat (beim Erwärmen erfolgt teilweise Zers. unter Abscheidung von metallischem Pt), filtriert, wäscht mit A. und trocknet bei gewöhnlicher Temp. über H_2SO_4. — Blaß braungelber Nd. L. in W.; unl. in Alkohol. F. W. CLARKE u. M. E. OWENS (*Am. Chem. J.* **3**, (1881) 351; *Chem. N.* **45**, (1882) 62).

	Berechnet	CLARKE u. OWENS. Gefunden		
K	15.28	15.08	14.53	14.67
Pt	38.19	38.41	38.44	38.6
Cl	34.77	34.79	35.19	34.74
C	2.35	2.27		
H_2O	3.52	3.76	3.22	

L. *Kaliumplatinichloridrhodanid.* $K_2PtCl_2(SCN)_4$.(?) — Konnte nicht erhalten werden. A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Gazz. chim. ital.* **30**, (1900) II, 592).

X[f]. Platin, Kalium, Kohlenstoff und Brom. A. *Kaliumplatobromid-Aethylen.* $KPtBr_3,C_2H_4,H_2O$. — S. $[Pt(C_2H_4)Br_3]K,H_2O$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 656.

B. *Kaliumplatobromid-Allylalkohol.* $KPtBr_3,C_3H_5OH$. — S. $[Pt(C_3H_5OH)Br_3]K$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 659.

C. *Kaliumplatinbromidcyanide.* a) *Kaliumplatinbromidcyanid des dreiwertigen Platins [Kaliumplatybromidcyanid] mit Kaliumplatocyanid.* $2K_2Pt(CN)_4,K_2PtBr(CN)_4,3H_2O$. *Oder (?) Kaliumplatocyanid mit Brom.* $3[K_2Pt(CN)_4,3H_2O]Br$. — WILM gab zuerst (I) die zweite Formel, später (II) die erste an. — Darst. wie bei der Cl-Verb. [S. 806]. — Dunkel metallglänzende Säulen (größer als bei der Cl-Verb.), oft auch pfeil- oder fächerförmig sich ausbreitende, in dünner Schicht deutlich grünlichbraun durchscheinende Nadeln. — Verwittert zum Teil an der Luft. Wird beim Trocknen im Thermostaten weiß und undurchsichtig, bei 120° weißlich oder graugelb. — L. in W. mit etwas gelblicher Farbe. Sonstige Eigenschaften wie bei der Cl-Verb., von der es kaum zu unterscheiden ist. WILM (I; II, 1441). — Gef. (Mittelwerte) 17.15% K, 42.84 Pt, 5.70 Br, 21.40 CN, 12.30 H_2O (ber. für die zweite Formel 17.13, 42.60, 5.82, 22.72, 11.79). WILM (I).

b) *Kaliumplatinibromidcyanid.* $K_2PtBr_2(CN)_4$. — *Bzw. Bromplatinidcyankalium.* $K_2.(CN)_4.PtBr_2$. — b[1]) *Allein.* α) *Wasserfrei.* — 1. Aus $K_2Pt(CN)_4$ und Br oder aus dem entsprechenden Ba-Salz mit K_2SO_4, bei etwas höherer Temp. als bei der sich β) bildet. N. O. HOLST (*Lunds Årsskr.* [II] **10**, (1873) VI, 25). — 2. Durch Einw. von HBr und überschüssigem H_2O_2 auf $K_2Pt(CN)_4$ in der Hitze. Beste Darst. WILM (II, 1441). — 3. Aus $K_2PtJ_2(CN)_4$ und Brom. C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* **2**, (1869) 203; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, (1870) 144). — Hochgelbe tafelförmige, HOLST, beim längeren Stehen oft beträchtlich lange und dicke, WILM, gelbe große Kristalle. BLOMSTRAND. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.93 : 1 : 0.79. β = 106° 45′. Sechsseitige Tafeln von c{001} mit schlecht ausgebildeten Randflächen. (011) : (010) = etwa *52° 45′; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = etwa *68° 45′; ($\bar{1}$11) : (011) = *38° 0′. TOPSÖE (*Ber. Wien. Akad.* [II] **73**, (1876) 90); auch bei HOLST. S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 489). — Luftbeständig. Zers. sich bei etwa 200° (schon bei 160° geht eine Spur Br weg) allmählich unter Abgabe von Br; doch ist die Zers. auch bei 330° gering. HOLST.

	Berechnet	HOLST. Gefunden	
K	14.50	14.73	
Pt	36.54	36.94	36.33
Br	29.67		29.39

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Darst. wie bei α), doch anscheinend bei etwas niedrigerer Temp. — Blaßgelbe große trikline Kristalle mit im allgemeinen denselben Formen wie $K_2PtCl_2(CN)_4,2H_2O$ [S. 807]. Verwittert an der Luft. — Gef. 6.42 % H_2O (ber. 6.26). HOLST.

b²) *Mit Kaliumplatocyaniden.* α) $5K_2Pt(CN)_4,K_2PtBr_2(CN)_4$.(?) — Konnte nicht erhalten werden. [S. unter β)]. L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* **101**, (1912) 1086). — Entspricht völlig der Cl-Verb. [S. 807]. HADOW (*a. a. O.*, 106).

β) $6K_2Pt(CN)_4,K_2PtBr_2(CN)_4$. β¹) *Wasserfrei.* — β²) verliert das H_2O bei 120°. — Dunkel bläulichgrün mit derselben Kristallform wie β²). Nimmt an der Luft wieder W. auf und wird kupferfarbig. Bei etwas über 200° wird CN abgegeben, $Pt(CN)_2$ gebildet und bleibt das Br als KBr zurück. LEVY.

	Berechnet	LEVY. Gefunden		
K	19.6	19		
Pt	48.8	50		
Br	5.7			5.7
CN	26		26.6	

β²) *Mit 16 Mol. H_2O.* — Es besteht nur diese Verb. zwischen $K_2Pt(CN)_4$ und $K_2PtBr(CN)_4$. Beim Verdunsten von Gemischen der Lsgg. von $K_2Pt(CN)_4$: $K_2PtBr_2(CN)_4$ = 1 : 1, 3 : 1 und 4 : 1 erhält man die kupferfarbigen Nadeln der Verb. β²) im Gemische mit gelbem $K_2PtBr_2(CN)_4$, beim Verhältnis 5 : 1 und 6 : 1 nur die kupferfarbigen Nadeln, beim Verhältnis 7 : 1 diese im Gemisch mit $K_2PtCN)_4$. β²) entsteht, gleichgültig, ob man bei 0° oder 100° kristallisieren läßt. — Man bromiert den sechsten Teil einer gesättigten Lsg. von $K_2Pt(CN)_4$, entfernt das überschüssige Br durch Kochen, gibt den Rest der $K_2Pt(CN)_4$-Lsg. hinzu, läßt im Exsikkator langsam kristallisieren, sammelt die ersten abgeschiedenen Kristalle, trocknet möglichst an der Pumpe, wäscht mit etwas W. und trocknet im Exsikkator. — Kupferfarbige gut ausgebildete nadelartige etwa 12 mm lange Kristalle. Verhalten beim Erhitzen s. unter β¹). — Ll. in k. W. zu einer blaßgelben Lsg. Hat stark oxydierende Eigenschaften. Setzt J aus KJ sofort in Freiheit: gef. 8.23 % J (ber. für die von $K_2PtBr_2(CN)_4$ frei gemachte Menge 59.7), sodaß also nur der siebente Teil des $K_2Pt(CN)_4$ in $K_2PtBr_2(CN)_4$ übergeführt worden ist. Auch durch die Fällung von $ZnPt(CN)_4$ (gef. 70 %, ber. für das aus der Verb. gefällte 70.7 %) wurde das Verhältnis von $K_2Pt(CN)_4$: $K_2PtBr_2(CN)_4$ = 6 : 1 bestätigt. $AgNO_3$ gibt das entsprechende Ag-Salz [s. dieses]. — Gef. 9 % H_2O, die 16 Mol. entsprechen. LEVY (*a. a. O.*, 1087, 1085).

D. *Kaliumplatinichloridrhodanid.* $K_2PtCl_2(SCN)_4$.(?) — Konnte nicht erhalten werden. MIOLATI u. BELLUCCI (*a. a. O.*, 591).

X^g. Platin, Kalium, Kohlenstoff und Jod. A. *Kaliumplatojodid-Kohlenoxyd.* $KPtJ_3,CO$. — S. $[Pt(CO)J_3]K$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 658.

B. *Kaliumplatinjodidcyanide.* a) *Kaliumplatoplatinijodidcyanid.* (?) — Beim langsamen Verdunsten einer Lsg. von $K_2PtJ_2(CN)_4$ oder bei ungenügender Einw. von J auf $K_2Pt(CN)_4$ erhält man gelbweiße feine moosartige Gebilde. HOLST. [Analysen fehlen.]

b) *Kaliumplatinijodidcyanid.* $K_2PtJ_2(CN)_4$. — *Bzw. Jodplatinidcyankalium.* $K_2.(CN)_4.PtJ_2$. — Man behandelt w. konz. $K_2Pt(CN)_4$-Lsg. mit überschüssigem fein gepulvertem J, filtriert vom überschüssigen J ab und läßt kristallisieren. HOLST (*a. a. O.*, 28). Aus $K_2Pt(CN)_4$ durch Addition von Jod. BLOMSTRAND (*a. a. O.*, 202). — Dunkelviolette dünne tafelförmige quadratische, HOLST; braune glänzende große Kristalle. BLOMSTRAND. Als Pulver

schokoladenbraun. — Luftbeständig. Beginnt bei 105° J abzugeben; völlig wird es selbst in mehreren Stunden bei 200° nicht entfernt. Die Lsg. zers. sich unter Abgabe von Jod. Holst. — Br oder Cl scheiden die Br- oder Cl-Verb. ab. Blomstrand.

	Berechnet	Holst. Gefunden	
K	12.35		12.47
Pt	31.11	31.84	30.65
J	40.11	39.69	

Platin und Rubidium.

I. Platin, Rubidium und Stickstoff. *Rubidiumplatonitrit.* $Rb_2Pt(NO_2)_4$. *α) Wasserfrei.* — S. hierzu auch Miers (Diskussion) bei A. E. Tutton (*Chem. N.* 67, 105; *J. Chem. Soc.* 63, 337; *C.-B.* 1893 I, 713). — 1. Man läßt die aus $Ag_2Pt(NO_2)_4$ und RbCl erhaltene Lsg. bei erhöhter Temp. oder nach sehr starker Konz. oder (am besten) nach RbCl-Zugabe kristallisieren. Trocknen durch Abpressen. — 2. Man erhitzt β) auf 100°. — Farblose oder schwach gelbliche glasglänzende durchsichtige kleine vierseitige monokline nadelförmige Prismen; isomorph mit dem K-Salz [S. 761]. L. F. Nilson (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 24 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9ᵃ, (1877) XV, 56 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 246 [III]). Monoklin. a:b:c = 0.6142:1:0.7103. β = 95°01'. Prismen von m{110}, schmal b{010}. Endflächen: c{001}, q{011}, selten o{1̄11}, x{1̄12}. (110):(11̄0) = *62°55'; (110):(001) = *85°43'; (011):(01̄1) = *35°17'; (110):(011) = 68°46'; (1̄11):(001) = 56°23'; (1̄11):(1̄1̄1) = 51°40'; (1̄12):(001) = 35°27'; (011):(1̄11) = 45°17'. Ohne deutliche Spaltbarkeit. H. Topsöe (*Krystallografiske Undersögelser over en Raekke Dobbelt-Platonitriter, Kopenhagen* 1879; *Danske Vidensk. Selsk. Förh.* 1879, 1; *Z. Kryst.* 4, (1880) 478 [III]). S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 35). — Luftbeständig; nach einiger Zeit undurchsichtig. Bei 100° unverändert. Sehr träge l. in k., leichter l. in w. Wasser. Nilson.

			Nilson.
2Rb	170.8	30.89	30.85
Pt	198.0	35.82	35.65
$4NO_2$	184.0	33.29	
$Rb_2Pt(NO_2)_4$	552.8	100.00	
$Rb_2SO_4 + Pt$	464.8	84.08	83.81

β) Mit 2 Mol. H_2O. — Man läßt die ziemlich verd. Lsg. von α) freiwillig verdunsten und trocknet durch Abpressen. — Fast farblose durchsichtige oder undurchsichtige glasglänzende sechsseitige monokline Säulen oder vierseitige Tafeln; isomorph mit den Verbb. des NH_4 und K [S. 268 u. S. 762]. Nilson. Monoklin prismatisch. a:b:c = 2.0109:1:1.7935. β = 91°40'. Kurze Prismen von a{100} und m{110}, am Ende vorherrschend c{001}, kleiner r{1̄01}, x{1̄12}. (110):(100) = *63°33'; (100):(001) = *88°20'; (1̄01):(001) = *42°28'; (110):(001) = 89°16'; (1̄12):(001) = 45°25'; (101̄):(110) = 73°05'; (1̄01):(1̄12) = 42°57'; (1̄12):(1̄1̄2) = 79°14'. Ohne deutliche Spaltbarkeit. Topsöe (III, 472). Nach Groth (*a. a. O.*, 41). — Bei gewöhnlicher Temp. recht luftbeständig, in w. trockner Winterluft bald Verwittern. Gibt bei 100° H_2O völlig ab. Sehr träge l. in k., leichter l. in w. Wasser. Nilson.

			Nilson.	
2Rb	170.8	29.01	28.76	28.82
Pt	198.0	33.63	33.44	33.31
$4NO_2$	184.0	31.25		
$2H_2O$	36.0	6.11	6.25	6.34
$Rb_2Pt(NO_2)_4,2H_2O$	588.8	100.00		
$Rb_2SO_4 + Pt$	464.8	78.94	78.36	78.33

II. Platin, Rubidium und Schwefel. *Rubidiumplatinisulfat. Basisch.* $Rb_6Pt_6(SO_4)_4$, $17H_2O$. — Man mischt die wss. konz. k. Lsgg. beider Sulfate (die des Pt im Ueberschuß) und fällt mit A. — Gef. 22.8% Rb, 48.41 Pt, 16.04 SO_4, 12.55 H_2O, Summe 99.08 (ber. 21.48, 49.58, 16.10, 12.82). E. Prost (*Bull. Acad. Belg.*; *Bull. soc. chim.* [2] **46**, (1886) 159).

III. Platin, Rubidium und Halogene. A. *Rubidiumplatinchloride.* a) *Rubidiumplatochlorid. Bzw. Rubidiumchloroplatinit.* Rb_2PtCl_4. — 1. Man gibt zu RbCl-Lsg. unreines H_2PtCl_4, trocknet auf dem Wasserbade ein, zieht die Verb. mit W. aus, wobei das Chloroplatinat zurück bleibt, läßt die Lsg. erkalten, preßt die Kristalle zwischen Papier ab und trocknet über H_2SO_4 oder bei 100° (wobei etwa 2% H_2O langsam fortgehen). Nilson (I, 13; II, 18; III, 264). — 2. Man leitet H_2S in Rb_2PtCl_6-Lsg. einige Minuten ein, unterbricht nach Abscheidung der Hälfte des Pt als PtS_2, filtriert und dampft ein. Böttger (*J. prakt. Chem.* **91**, (1864) 251). — Eigentümlich rot gefärbte kleine vierseitige luftbeständige Prismen. Nilson. Braungelbrötliche vierseitige Prismen. Böttger. Zwl. in k. W., sll. in sd. W., Nilson, l. in 740 T. W. von 15.5°, in 157 T. sd. Wasser. W. Crookes (*Chem. N.* **9**, (1864) 37).

			Nilson.	
2RbCl	241.8	47.34	47.57	47.52
Pt	198.0	38.76	38.41	38.43
2Cl	71.0	13.90	14.02	14.05
$2RbCl,PtCl_2$	510.8	100.00	100.00	100.00

b) *Rubidiumplatinichlorid. Bzw. Rubidiumchloroplatinat.* Rb_2PtCl_6. — Man fällt RbCl-Lsg. mit $PtCl_4$ und trocknet bei 150°. G. Kirchhoff u. R. Bunsen (*Pogg.* **113**, (1861) 352). Man gibt zur Lsg. eines Rb-Salzes in wenig salzsäurehaltigem A. einen geringen Ueberschuß von konz. $PtCl_4$-Lsg., fügt abs. A. hinzu (so wird die Fällung der Verb. quantitativ), filtriert auf dem Gooch-Tiegel, wäscht mit A. und trocknet bei 105°. A. Windaus (*Ber.* **42**, (1909) 3775). — Hellgelbes feines schweres Pulver aus u. Mk. honiggelben kleinen glänzenden durchsichtigen regulären Oktaedern. — H entzieht das Cl des $PtCl_4$ teilweise schon in der Kälte, leicht und vollständig beim Erhitzen. Kirchhoff u. Bunsen. NH_3 wird von dem trocknen nicht absorbiert. W. Peters (*Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 183). — In W. viel schwerer l. als das K-Salz. 100 T. W. lösen bei t° p T. Salz:

t°	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
p	0.184	0.154	0.141	0.145	0.166	0.203	0.258	0.329	0.417	0.521	0.634

Kirchhoff u. Bunsen. 1 T. Salz löst sich in 740 T. W. von 15°, in 157 T. W. von 100°. Crookes (*a. a. O.*, 205). Das Löslichkeitsminimum bei etwa 14° spricht dafür, daß das Salz bei niederer Temp. mit einem Wassergehalt kristallisieren würde. Unl. in Alkohol. Kirchhoff u. Bunsen.

			Kirchhoff u. Bunsen.
2Rb	170.8	29.36	28.88
2Cl	71	12.20	11.79
Pt	198	34.03	34.13
4Cl	142	24.41	25.00
$2RbCl,PtCl_4$	581.8	100.00	99.80

B. *Rubidiumplatinibromid. Bzw. Rubidiumbromoplatinat.* Rb_2PtBr_6. — Aus RbBr und H_2PtBr_6. J. Obermaier (*Ueber die Einw. von Co ... u. zur Kenntnis von Pt u. Gold, Dissert., Erlangen* **1910**, 47); L. von Müller (*Zur Kenntnis der Platinmetalle, Dissert., Erlangen* **1912**, 29). — Gelbroter, Obermaier, feinkristallinischer Nd., nach dem Umkristallisieren aus HBr rotgelbe reguläre Oktaeder. Von Müller. Wl. in verd. HBr. Obermaier; Von Müller. — Gef. 23.64 % Pt, Obermaier, 22.91 u. 22.94 (ber. 23.08). Von Müller. — S. a. A. Gutbier, F. Krauss u. L. von Müller (*Ber. Erl.* **45**, 25; *C.-B.* **1914** I, 1162).

C. *Platin, Rubidium und Jod.* a) *Rubidiumplatinijodid. Bzw. Rubidiumjodoplatinat.* Rb_2PtJ_6. — Aus mäßig konz. Lsg. von RbJ durch H_2PtCl_6. — Schwarzer kristallinischer Nd. Mäßig l. in W. — Gef. 67.73 % J (ber. 67.55). R. L. Datta (*J. Chem. Soc.* **103**, (1913) 427).

b) *Rubidiumplatonitritjodid.* $Rb_2Pt(NO_2)_2J_2,2H_2O$. — S. a. Miers bei Tutton. — Aus der aus Rb_2SO_4 und $BaPt(NO_2)_2J_2,4H_2O$ gewonnenen Lsg. Trocknen durch Abpressen. — Citronengelbe große gewöhnlich tafelförmige Kristalle. L. F. Nilson (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1876**; *Ber.* **11**, (1878) 879; *Nova Acta Upsal.* [3] **10**, (1879) XVI, 8 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 179 [III]). Triklin pinakoidal. Prismatische und rhomboederähnliche Kristalle. (100):(010) = *86°35'; (010):(001) = 84°15'; (100):(001) = *61°23'; $(1\bar{1}\bar{1})$:(100) = *64°39'; $(\bar{1}11)$:(010) *65°16'. Ohne deutliche Spaltbarkeit. P. Groth mit L. Calderon (*Z. Kryst.* **4**, (1880) 494); auch bei Nilson (II, 37). Das Achsenverhältnis und der ber. Winkel enthalten erhebliche Irrtümer nach Negri (*Riv. miner. crist. ital.* **9**, (1891) 41). S. a. Groth (*a. a. O.*, 42). — Luftbeständig. Bei 100° wasserfrei. Ll. in Wasser. Nilson.

			Nilson.		
2Rb	170.8	22.75	22.97	23.00	
Pt	198.0	26.37	25.97	25.79	
$2NO_2$	92.0	12.25			
2J	254.0	33.83			33.13
$2H_2O$	36.0	4.80	4.60	4.85	
$Rb_2Pt(NO_2)_2J_2,2H_2O$	750.8	100.00			
$Rb_2SO_4 + Pt$	464.8	61.91	61.84	61.72	

IV. Platin, Rubidium und Kohlenstoff. A. *Rubidiumplatincyanide.* a) *Rubidiumplatocyanid.* $Rb_2Pt(CN)_4,3H_2O$. — Grünlichgelbe schwach fluoreszierende Kristalle. Monoklin prismatisch. a:b:c = 0.9268:1:0.5316. β = 99°27.5'. Prismen von m{110}, mit a{100}, b{010}, $\varrho\{10\bar{1}\}$, r{101}. (110):(100) = *42°26'; (101):(100) = 53°12'; $(10\bar{1})$:(100) = 67°28'; (101):(110) = 63°46'; $(10\bar{1})$:(110) = 73°34'. L. Ditscheiner (*Ber. Wien. Akad.* [II] **50**, (1865) 374). S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 359). Spektroskopische Unters.: L. A. Levy (*J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 1460).

b) *Rubidiumcyanid-Platintricyanid.* $RbPt(CN)_4,xH_2O$. — Man mischt Kristalle von $Rb_2Pt(CN)_4$ mit der ber. Menge H_2SO_4, behandelt sie mit einigen ccm Perhydrol (konz. H_2O_2), verdunstet auf dem Wasserbad und behandelt das dabei erhaltene kupferrote Prod. (das angenähert $2Rb_2Pt(CN)_4$, $RbPt(CN)_4,xH_2O$ darstellt: gef. 22.2 % Rb, 32.9 Pt und 8 in Freiheit gesetztes J) mit

mehr Perhydrol. — Weiß. Wird beim Entwässern blaßrot. $AgNO_3$ liefert braunes $AgPt(CN)_4$; $K_2Pt(CN)_4$ kupferfarbige Nadeln. [Analysen fehlen.] L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* **101**, (1912) 1097).

B. *Rubidiumplatinichlorid-Pyridin.* $RbPtCl_5,C_5H_5N$. — S. $[Pt(C_5H_5N)Cl_5]Rb$ bei den Monamminplatinisalzen (Platiaken), S. 651.

Platin und Cäsium.

I. Platin, Cäsium und Stickstoff. *Cäsiumplatonitrit.* $Cs_2Pt(NO_2)_4$. — Beim Erkalten der ziemlich verd. aus $Ag_2Pt(NO_2)_4$ und CsCl erhaltenen Lsg. Trocknen durch Abpressen oder bei 100°. — Farblose oder gelbliche nur teilweise durchsichtige glänzende vier- oder sechsseitige nadelförmige, oft zu größeren Säulen zusammengewachsene monokline Prismen. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) VII, 24 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] **9**[a], (1877) XV, 58 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 248). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.6122 : 1 : 0.6291. β = 99° 50′. Kleine Prismen von m{110} und schmal a{100}, mit c{001}, o{111}, ω{11$\bar{1}$}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *64° 23′; (100) : (001) = 80° 11′; (110) : (111) = *50° 25′; (11$\bar{1}$) : (110) = 57° 13′; (111) : (1$\bar{1}$1) = *57° 20′; (111) : (100) = 64° 17′; (11$\bar{1}$) : (100) = 79° 19′. Sehr vollkommen spaltbar nach m. H. TOPSÖE (*Krystallografiske Undersögelser over en Raekke Dobbelt-Platonitriter, Kopenhagen* **1879**; *Danske Vidensk. Selsk. Förh.* **1879**, 1; *Z. Kryst.* **4** (1880) 474). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 35). An der Luft und bei 100° völlig beständig. Sehr träge l. in k., leichter l. in sd. Wasser. NILSON.

			NILSON.
2Cs	266	41.05	40.98
Pt	198	30.55	30.33
$4NO_2$	184	28.40	
$Cs_2Pt(NO_2)_4$	648	100.00	
Cs_2SO_4 + Pt	560	86.42	86.11

II. Platin, Cäsium und Schwefel. *Cäsiumplatosulfid.* — Die Lsg. [eine Darst. wird nicht angegeben] in CS_2 zeigt starke Fluoreszenz mit grünem Licht. F. J. PISKO (*Pogg.* **123**, 167; *J. B.* **1864**, 100).

III. Platin, Cäsium und Halogene. A. *Cäsiumplatinchloride.* a) *Cäsiumplatochlorid. Bzw. Cäsiumchloroplatinit.* Cs_2PtCl_4. — 1. Man läßt die aus $BaPtCl_4$ und Cs_2SO_4 erhaltene Lsg. erkalten. Trocknen bei 100° (zur Analyse). NILSON (I, 13; II, 19; *J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 265; *Bull. soc. chim.* [2] **27**, (1877) 210). — 2. Eine Lsg. der Verb. wird am besten dargestellt aus einer durch Reduktion von H_2PtCl_6 mit SO_2 erhaltenen konz. $PtCl_2$-Lsg. durch Zugabe von CsCl, Absaugen und Wiederauflösen der fleischroten Kristallmasse. L. WÖHLER u. F. MARTIN (*Ber.* **42**, (1909) 4101). — 3. Entsprechend (2) der Rb-Verb. [S. 811]. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* **91**, (1864) 251). — Sehr lange feine Prismen. NILSON. Braungelbrötliche vierseitige Prismen. BÖTTGER. Ohne Zers. schmelzbar. GODEFFROY (*Arch. Pharm.* [3] **9**, (1876) 343; *J. Chem. Soc.* **31**, (1877) 686). — Zwl. in k., ll. in w. W., NILSON; in 1308 T. W. von 15.5°, in 261 T. sd. W. W. CROOKES (*Chem. N.* **9**, (1864) 37). Verhält sich wie das Rb-Salz. NILSON.

			NILSON.	
2CsCl	337	55.61	55.18	55.18
Pt	198	32.67	32.71	32.51
2Cl	71	11.72	12.11	12.31
$2CsCl,PtCl_2$	606	100.00	100.00	100.00

b) *Cäsiumchlorid-Platintrichlorid.* $2CsCl,PtCl_3$. — 1. Man gibt zu überschüssiger CsCl-Lsg. eiskaltes Cl-W. in kleinen Anteilen, saugt den dunkelgrünen Kristallbrei schnell unter ständigem Abkühlen ab, wäscht das l. Platinsalz mit Eiswasser aus und entfernt das W. sofort mit A. und Ae. — 2. Man löst nasses Pt_2O_3,xH_2O in gut gekühlter HCl bei Ggw. von CsCl. — 3. Man versetzt eiskaltes wss. $PtCl_3$ mit CsCl-Lsg. Enthält infolge hydrolytischer Zers. des $PtCl_3$ Verunreinigungen, wohl von Platinoxychloriden. — Dunkelgrün, u. Mk. dem Cs_2PtCl_6 ähnliche reguläre Kristalle von einheitlichem Aussehen. Nach (2) und (3) viel feiner als nach (1). — Hat große Neigung, in Cs_2PtCl_4 und Cs_2PtCl_6 zu zerfallen: U. Mk. sind an einem frisch gefällten feuchten Präparat schon nach kurzer Zeit doppelbrechende Stellen von Cs_2PtCl_4 zu erkennen; beim Erwärmen mit W. verschwindet die grüne Farbe sofort und wird gelb (Cs_2PtCl_6), während die Lsg. gelbrot (Cs_2PtCl_4) wird. Sonnenlicht ruft diese Umlagerung sofort hervor. Ebenso zers. Erhitzen und feuchte Luft. L. WÖHLER u. F. MARTIN (*Ber.* **42**, (1909) 4101); MARTIN (*Dissert., Karlsruhe* **1909**).

	Berechnet		WÖHLER u. MARTIN. Gefunden		
		nach	(1)		(2)
CsCl	52.78		50.85	50.56	46.80
Cl	35.31		37.40	37.18	37.03

[Weitere Analysen bei MARTIN.]

c) *Cäsiumplatinichlorid. Bzw. Cäsiumchloroplatinat.* Cs_2PtCl_6. — Darst. wie bei dem Rb-Salz [S. 811]. Trocknen bei 165°. KIRCHHOFF u. BUNSEN (*a. a. O.*, 371); WINDAUS. — Hellgelber Kristallsand aus honiggelben glänzenden durchsichtigen mk. regulären Oktaedern. Noch schwieriger l. als das Rb-Salz. 100 T. W. lösen bei t° p T. des Salzes:

t°	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
p	0.024	0.050	0.079	0.110	0.142	0.177	0.213	0.251	0.291	0.332	0.377

KIRCHHOFF u. BUNSEN. 1 T. Salz löst sich in 1308 T. W. von 15°, in 261 T. von 100°. W. CROOKES (*Chem. N.* **9**, 205; *J. B.* **1864**, 256).

			KIRCHHOFF u. BUNSEN.
2Cs	266	39.29	37.35
2Cl	71	10.49	10.53
Pt	198	29.25	30.25
4Cl	142	20.97	21.67
$2CsCl,PtCl_4$	677	100.00	99.80

B. *Cäsiumplatinibromid. Bzw. Cäsiumbromoplatinat.* Cs_2PtBr_6. — Aus CsBr und H_2PtBr_6. — Dunkelgelber Nd., nach dem Umkristallisieren aus verd. HBr, in dem die Verb. swl. ist, rotgelbe reguläre sehr kleine Oktaeder. — Gef. 21.53 u. 21.04 [I]; 20.60 u. 20.64 [II] % Pt (ber. 20.75). OBERMAIER (*Dissert.*, 48 [I]); VON MÜLLER (*Dissert.*, 30 [II]). — S. a. A. GUTBIER, F. KRAUSS u. L. VON MÜLLER (*Ber. Erl.* **45**, 25; *C.-B.* **1914** I, 1162).

C. *Cäsiumplatinijodid. Bzw. Cäsiumjodoplatinat.* Cs_2PtJ_6. — Aus CsJ und H_2PtCl_6, schon in verd. Lsgg. — Schwarzes Pulver. Ist eins der beständigsten Platinijodide. Wl. in W. zu einer schwach gefärbten Lsg. — Gef. 62.99 % J (ber. 62.36). R. L. DATTA (*J. Chem. Soc.* **103**, (1913) 427).

D. *Cäsiumplatonitritjodid.* $Cs_2Pt(NO_2)_2J_2,2H_2O$. — Man gibt zur Lsg. von $Cs_2Pt(NO_2)_4$ alkoh. J-Lsg. und preßt ab. — Zitronengelbe ziemlich kleine glänzende, aber trübe Säulen. NILSON (II, 8; III, 180). Monoklin prismatisch. $a:b:c = 0.9425:1:0.6502$. $\beta = 98°20'$. Tafelig nach a{100}, mit b{010},

ω{11$\bar{1}$}, o{111} untergeordnet. (11$\bar{1}$):(100) = *65° 13′; (11$\bar{1}$):(010) = *60° 26′; (111):($\bar{1}$11) = *60° 4′; (111):(100) = 54° 43′; (111):(010) = 63° 40′. Ohne deutliche Spaltbarkeit. P. Groth mit L. Calderon (bei Nilson (II, 36), auch *Z. Kryst.* 4, (1880) 494). Korrigiert von Negri (*Riv. miner. crist. ital.* 9, (1891) 41). S. a. Groth (*a. a. O.*, 43). — Luftbeständig. Verliert bei 100° H_2O völlig. L. in W., doch viel weniger als die Verbb. des K und Rb. [S. 789 u. S. 812.] Nilson.

			Nilson.	
2Cs	266	31.44	31.24	31.22
Pt	198	23.40	23.49	23.62
$2NO_2$	92	10.88		
2J	254	30.02		
$2H_2O$	36	4.26	4.46	4.35
$Cs_2Pt(NO_2)_2J_2,2H_2O$	864	100.00		
Cs_2SO_4 + Pt	560	66.20	66.01	66.11

IV. Platin, Cäsium und Kohlenstoff. A. *Cäsiumplatocyanid.* $Cs_2Pt(CN)_4$. — Spektroskopisch untersucht von L. A. Levy (*J. Chem. Soc.* 93, (1908) 1460).

B. *Cäsiumplatinichlorid-Pyridin.* $CsPtCl_5,C_5H_5N$. — s. $[Pt(C_5H_5N)Cl_5]Cs$ bei den Monamminplatinisalzen (Platiaken), S. 651.

Platin und Lithium.

I. Platin, Lithium und Stickstoff. *Lithiumplatonitrit.* $Li_2Pt(NO_2)_4,3H_2O$. — Man konz. die aus LiCl und $Ag_2Pt(NO_2)_4$ erhaltene Lsg., läßt kristallisieren und preßt ab. — Farblose glänzende durchsichtige kurze rhombische Prismen. L. F. Nilson (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 23 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9[a], (1877) XV, 61 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 251). Rhombisch bipyramidal. a:b:c = 0.9576:1:0.7504. Zerfließliche, nicht sehr gute Kristalle von m{110} mit a{100} u. b{010}, am Ende groß r{101}, schmal o{121}. (110):(1$\bar{1}$0) = *87° 31′; (101):($\bar{1}$01) = *76° 10′; (101):(110) = 63° 33′; (121):(110) = 35° 20′; (121):(011) = 40° 15., H. Topsöe (*Krystallogr. Undersögelser over en Raekke Dobbelt-Platonitriter, Kopenhagen* 1879; *Danske Vidensk. Selsk. Förh.* 1879, 1; *Z. Kryst.* 4, (1880) 479). S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 43). — Verliert bei 100° völlig das H_2O. Wird an der Luft etwas feucht. Ll. in Wasser. Nilson.

			Nilson.
2Li	14	3.11	3.10
Pt	198	44.00	43.61
$4NO_2$	184	40.89	
$3H_2O$	54	12.00	12.45
$Li_2Pt(NO_2)_4,3H_2O$	450	100.00	
Li_2SO_4 + Pt	308	68.44	67.93

II. Platin, Lithium und Halogene. A. *Lithiumplatinchloride.* a) *Lithiumplatochlorid. Bzw. Lithiumchloroplatinit.* $Li_2PtCl_4,6H_2O$. — Man sättigt unreines H_2PtCl_4 mit Li_2CO_3, trocknet auf dem Wasserbade ein, läßt freiwillig verdunsten und trocknet bei 100°. — Dunkelrote grün reflektierende feine oft mehrere cm lange vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen, ungefähr vom Aussehen des $KMnO_4$. An der Luft etwas zerfließlich. Sll. in Wasser. Nilson (I; II, 22; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 268).

			Nilson.	
2LiCl	85	18.39	18.54	18.79
Pt	198	42.86	42.65	42.51
2Cl	71	15.37	38.81	38.70
$6H_2O$	108	23.38		
$2LiCl,PtCl_2,6H_2O$	462	100.00	100.00	100.00

b) *Lithiumplatinichlorid. Bzw. Lithiumchloroplatinat.* $Li_2PtCl_6,6H_2O$. — Aus der stark konz. Lsg. beim Verdunsten neben H_2SO_4. Scheibler (*J. prakt. Chem.* **67**, (1856) 485). — Orangegelbe große breitblättrig übereinander gelagerte Kristalle. Verwittert an der Luft und wird dabei matt. Scheibler. Sowohl Topsöe wie Jörgensen erhielten ein (anderes?) äußerst zerfließliches Salz. Jörgensen (*ds. Handb.*, *6. Aufl.*, III, 1174). Verliert bei 180° das H_2O, Scheibler, wobei es aber gleichzeitig zers. wird. W. Peters (*Ber.* **42**, (1909) 4831; *Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 176). Ll. in W., A. und Ae.-A.; unl. in Ae. Verhält sich sonst wie das Na-Salz. Scheibler.

			Scheibler.
2Li	14	2.63	2.67
Pt	198	37.15	36.64
6Cl	213	39.96	
$6H_2O$	108	20.26	19.81
$Li_2PtCl_6,6H_2O$	533	100.00	

B. *Lithiumpentachloroplatinat.* $Li_2Pt(OH)Cl_5$. — Bei genauem Neutralisieren von konz. $H_2Pt(OH)Cl_5$-Lsg. mit LiOH und Stehen in der Leere scheiden sich, wenn die Fl. sirupdick geworden ist, gelbe Nädelchen ab, die so zerfließlich sind, daß sie beim Abpressen zwischen Fließpapier verschwinden. A. Miolati u. I. Bellucci (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **9**, (1900) II, 97; *Gazz. chim. ital.* **30**, (1900) II, 572; *Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 215 [III]).

C. *Lithiumtetrabromoplatinat.* $Li_2Pt(OH)_2Br_4$. — Ein Gemisch äquimol. Mengen von $PtBr_4$ und Li_2CO_3 löst sich beim Erwärmen mit wenig W. unter CO_2-Entw. vollständig. Die Lsg. wird in der trocknen Leere sirupdick. Die durch A. daraus erhaltene dunkelrote in W. sll. M. ist außerordentlich zerfließlich, sodaß sie weder zwischen Papier noch auf Ton getrocknet und deshalb nicht analysiert werden kann. [Vgl. z. B. das Ag-Salz der Säure.] Miolati u. Bellucci (III, 228).

D. *Lithiumplatonitritjodid.* $Li_2Pt(NO_2)_2J_2,6H_2O$. — Aus der aus der Ba-Verb. und Li_2SO_4 erhaltenen stark konz. dunkelrotgelben Lsg. Abpressen. — Gelbe glänzende lange Säulen, die, da die Lsg. zur Efflorescenz neigt, an den Gefäßrändern blumenkohlartige, aus radial angeordneten Prismen bestehende Massen bilden. An der Luft zerfließlich. Verliert bei 100° 5 Mol. H_2O, wobei es schwarz wird und in $LiNO_2$ und PtJ_2 zu zerfallen scheint. Sll. in Wasser. Nilson (I; II, 12; III, 183).

				Nilson.	
2Li	14	2.10	2.21	2.24	
Pt	198	29.73	30.10	30.05	
$2NO_2$	92	13.81			
2J	254	38.14			38.41
H_2O	18	2.70			
$5H_2O$	90	13.52	13.16	13.04	
$Li_2Pt(NO_2)_2J_2,6H_2O$	666	100.00			
$Li_2SO_4 + Pt$	308	46.25	47.54	47.77	

III. Platin, Lithium und Kohlenstoff. A. *Lithiumplatincyanide.* a) *Lithiumplatocyanid.* $Li_2Pt(CN)_4,3(?)H_2O$. — Aus $BaPt(CN)_4$ und Li_2SO_4. C. A. MARTIUS (*Ueber die Cyanverbb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen* 1860. 45). — Milchweiß mit blauem Flächenschiller, gut kristallisierend. MARTIUS. Hellgrünliche nach (100) tafelförmige oder prismatische Kristalle ohne metallischen Schimmer, von himmelblauer Fluorescenz, namentlich auf Bruchflächen senkrecht zur Prismenachse. Monoklin. a : b : c = 0.9313 : 1 : 0.5325. β (vorn oben) = 99° 48¼′. Beobachtet außer a, b, m, r und ϱ noch x{121}. (110) : (1̄10) = 94° 55½′, (110) : (101̄) = 73° 53¾′, (101) : (101̄) = 59° 10′, (100) : (121) = 62° 40½′, (110) : (121) = 39° 4′, (101̄) : (121) = 113° 1′, (101̄) : (1̄21) = 67° 5½′. Geht leicht in eine farblose Modifikation über. Ferner scheint es noch eine gelbe zu geben. Optisch positiv. [Angaben über Dispersion und Doppelbrechung im Original.] H. BAUMHAUER (*Z. Kryst.* 49, (1911) 118). Rhombische Prismen mit Winkeln von 108° 50′ und 71° 10′, deren Kanten an mehreren Kristallen durch schmale Flächen fortgenommen werden. F. FOETTERLE bei W. HAIDINGER (*Ber. Wien. Akad.* 8, (1852) 109). Morgenrote parallel zu der und senkrecht auf die Achse polarisierende Körperfarbe, lasurblaue senkrecht auf die Kristallachse polarisierende Oberflächenfarbe. [Weitere Angaben im Original.] HAIDINGER. Spektroskopische Unters.: L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* 93, (1908) 1460). Fluoresziert unter der Einw. von Ra blaßrot. F. SODDY (*Nat.* 69, (1904) 523; *Z. Kryst.* 42, (1907) 320). Ein als $Li_2Pt(CN)_4$ bezeichnetes weißes krist. Prod. wurde beim Abkühlen in fl. Luft deutlich rot, beim Erwärmen wieder weiß. J. DEWAR (*Proc. Roy. Inst.* 1895, 667). Bei häufigerem Wiederholen dieser Behandlung hörte die Rotfärbung auf, doch erschien dafür auch bei gewöhnlicher Temp. beständige Gelbfärbung. Das Präparat war sehr unrein und enthielt höchstens 5% eines Pt-Cyanids (gef. 9.56% Li, 1.82 Pt), das jedoch wohl nicht $Li_2Pt(CN)_4$, sondern $Li_2Pt(CN)_5$ war. J. E. REYNOLDS (*Proc. Roy. Soc.* [A] 82, (1909) 380).

b) *Lithiumplatincyanid des zwei- und dreiwertigen Platins. Lithiumplatoplatycyanid.* $2Li_2Pt(CN)_4,LiPt(CN)_4$. — Man gibt zu dem Gemenge einer $Li_2Pt(CN)_4$-Lsg. mit etwas verd. H_2SO_4 20 Vol. H_2O_2 und verdampft vorsichtig auf dem Wasserbad. — Kupferfarbig, viel röter als $3K_2Pt(CN)_4$, $KPt(CN)_4,6H_2O$ [S. 798]. Macht J aus KJ frei (gef. 43.6%, ber. 42.6). — Gef. 2.4% Li, 41 Pt [ber. Zahlen fehlen]. L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* 101, (1912) 1091).

c) *Lithiumplatincyanide des dreiwertigen Platins. Lithiumplatycyanide.* α) $LiPt(CN)_4,xH_2O$. — Man verfährt wie bei der K-Verb. [S. 799] und kann in verd. Lsg. arbeiten, da $Li_2Pt(CN)_4$ leichter oxydierbar ist als $K_2Pt(CN)_4$. — Farblos. Beim Entwässern nacheinander gelb und bräunlichrot. Aus KJ wird auf 1 T. Pt 1 T. J frei. $AgNO_3$ fällt braunes $AgPt(CN)_4$. — Gef. 1.4% Li, 34 Pt, woraus Li : Pt = 1 : 1. LEVY (*a. a. O.*, 1097).

β) $Li_2Pt(CN)_5$. β^1) *Wasserfrei.* — Aus den wasserhaltigen Salzen durch vorsichtiges Erhitzen. — Weiß. J. E. REYNOLDS (*Proc. Roy. Soc.* [A] 82, (1909) 382).

β^2) *Mit 1 Mol. H_2O.* — 1. Bei sorgfältigem Erhitzen von β^3). — 2. Neben β^3) bei sehr schnellem Abkühlen von β^4) in fl. Luft. — 3. Man gibt zu der farblosen wss. Lsg. von β^4) eine kleine Menge eines indifferenten aber hoch hydrierten Salzes (Na_2SO_4), verdampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand gelinde. — Gelb. Nimmt nach (2) an feuchter Luft begierig noch 1 Mol. H_2O auf. Nach (3) beständig. REYNOLDS.

β^3) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Bei gewöhnlicher Temp. orangerot. Wird beim Abkühlen in fl. Luft prächtig rubinrot und behält diese Farbe auch bei langer Dauer der Abkühlung. Ll. in W. zu einer farblosen Lsg. REYNOLDS (*a. a. O.*, 381).

β[4]) *Mit 3 Mol. H_2O.* — 1. Man übergießt $Li_2Pt(CN)_4$ mit der äq. Menge HNO_3 der D. 1.3, läßt einige Minuten wirken, preßt zwischen Fließpapier, löst in möglichst wenig W. und krist. einige Male um. P. Weselsky (*Ber. Wien. Akad.* [II] **20**, (1856) 282; *J. prakt. Chem.* **69**, (1856) 282). — 2. Man verdunstet die Lsg. von $Li_2Pt(CN)_5,2H_2O$ vorsichtig bei 40° bis 50° bis zur Kristallisation, kühlt schnell auf 15° ab, sammelt und trocknet schnell durch Abpressen. Reynolds (*a. a. O.*, 382). — Goldgelbe metallglänzende, im durchfallenden Lichte grüne Nadeln. Weselsky. Farblose lange nadelartige Kristalle mit geringer lilafarbiger Fluoreszenz. Reynolds.—Behält bei 100° die ursprüngliche Farbe, wird bei 150° zeisiggrün, bei höherer Temp. gelb. Weselsky. Geht leicht in β[3]) über, sowohl beim Erhitzen als auch beim Abkühlen in fl. Luft. Reynolds. — Sll. in W. (1 T. in 1 T.); ll. in A. und in gleichen Teilen A. und Ae. Unl. in Ae. Beim Erwärmen reduzieren A. und A.-Ae.-Gemische zu $Li_2Pt(CN)_4$. HNO_3 und H_2SO_4 zers. Weselsky.

			Weselsky.		
2Li	13	3.296	2.982		3.117
Pt	197.4	50.050	50.88		51.48
5CN	130	32.963			
$3H_2O$	54	13.691		13.178	13.258
$Li_2Pt(CN)_5,3H_2O$	394.4	100.000			

β[5]) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Grasgrüne feine Kristalle. Abkühlen in fl. Luft ändert die Farbe nicht, nur bei langer Dauer wird sie etwas blasser. [S. aber β[3]).] Reynolds (*a. a. O.*, 380).

B. *Hydroxylamincyanhydrat-Lithiumplatocyanid.* $NH_2OH.HCN,LiPt(CN)_3,3H_2O$. — Aus dem Gemenge äq. Lsgg. von $2NH_2OH.HCN,Pt(CN)_2,2H_2O$ und $Li_2Pt(CN)_4$. — Purpurrote, prächtig smaragdgrün-metallisch reflektierende prismatische hygroskopische Kristalle. Wird beim Trocknen im Luftbad olivengrün, dann orangefarbig und bei 120° schwefelgelb; danach an feuchter Luft sofort dunkelkirschrot, zuletzt dunkelgrün. Konz. H_2SO_4 entzieht das H_2O und färbt ebenfalls orange und zuletzt gelb. — Gef. 1.85 % Li, 49.85 Pt, 13.86 H_2O (ber. 1.76, 49.79, 13.62). R. Scholz (*Ber. Wien. Akad.* [II] **82**, (1880) 1240).

C. *Lithiumplatinichlorid-Pyridin.* $LiPtCl_5,C_5H_5N,xH_2O$. — S. die Verb. $[Pt(C_5H_5N)Cl_5]Li,xH_2O$ bei den Monamminplatinisalzen (Platiaken), S. 739.

D. *Lithiumplatinibromidcyanid.* $Li_2PtBr_2(CN)_4,xH_2O$. — *Bzw. Bromplatinidcyanlithium.* $Li_2.(CN)_4.PtBr_2$. — Aus $BaPtBr_2(CN)_4$, $5H_2O$ und Li_2SO_4. — Gelbrote sehr große quadratische und rechtwinklige Tafeln. Von sämtlichen Salzen des Typus $R_2PtX_2(CN)_4$ das zerfließlichste. [Nähere Angaben fehlen.] N. O. Holst (*Lunds Årsskr.* [II] **10**, (1873) VI, 38).

IV. Platin, Lithium und die übrigen Alkalimetalle. A. *Kaliumlithiumplatocyanid.* $KLiPt(CN)_4,3(?)H_2O$. — Gelblichgrüne Kristalle mit blauem Flächenschiller. Schrötter. Rhombische Säulen. a : b : c = 0.71507 : 1 : 0.44410. H. Baumhauer (*Z. Kryst.* **47**, (1910) 14 [II]). a : b : c = 0.4417 : 1 : 0.7166. A. Pochettino (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **14**, (1905) I, 506). Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.7173 : 1 : 0.3186. m{110}, a{100}, b{010}, am Ende r{101}, schmal c{001}. W. J. Grailich (*Kryst. opt. Unterss., Wien und Olmütz* **1858**, 114); W. J. Grailich u. V. von Lang (*Ber. Wien. Akad.* **27**, (1857) 17); nach P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 359). (110) : (1̄10) = *71° 8′, (011) : (01̄1) = *47° 53½′, (110) : (011) = 76° 20½′, Baumhauer (II); (101) : (1̄01) = *47° 54′, (101) : (110) = 70° 45′. Ohne deutliche Spaltbarkeit. Positive

Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen a{100}. c = erste Mittellinie. 2E = etwa 60°. $\varrho = v$. GRAILICH. Bei seiner ausführlichen Unters. der Absorption und Brechung des Lichtes fand BAUMHAUER (II) dieselben Daten wie GRAILICH, nur bestimmte er 2E = etwa 19° und berechnete dafür aus $\alpha = 1.62368$, $\beta = 1.62783$, $\gamma = 2.29164$ (für He gelb) 19°30′40″. S. a. SCHABUS (*Best. der Kristallgestalten, Wien* 1855, 43). Ausführliche Angaben über die Oberflächenfarben bei HAIDINGER (*Ber. Wien. Akad.* 8, (1852) 109). Während das Salz gewöhnlich in orangefarbigen Kristallen des rhombischen Systems erscheint, bilden sich aus wss. Lsg. beim Auskristallisieren zwischen zwei (sonst zur Demonstration der Newton'schen Ringe dienenden) Glasplatten verschiedene Modifikationen: 1. orangefarbige (Stammkristalle), 2. gelbe, 3. hellgrüne und 4. farblose Kristalle. Sie unterscheiden sich deutlich inbezug auf Absorption und Reflexion des senkrecht zur Vertikalachse bzw. zur Längsrichtung der Kristalle polarisierten Strahles, sind aber für einen parallel zu jener Richtung polarisierten sämtlich farblos. [Brechungsexponenten im Original.] W. KÖNIG (*Wied. Ann.* 19, (1883) 491); nach H. BAUMHAUER (*Z. Kryst.* 44, (1908) 24 [I]), dessen Bemerkungen hierzu zu vergleichen sind. Die orangeroten Kristalle sind nur stabil, wenn sie sich beim Eintrocknen aus wss. Lsg. bilden. Läßt man u. Mk. einen Tropfen der Lsg. auf dem Objektglas verdunsten und betupft dann den Rückstand der orangeroten Kristalle mit wenig W., so entstehen vielfach die vorher weniger stabilen hellgelblichen Kristalle und zehren ihrerseits die roten auf. BAUMHAUER (I). Gibt unter dem Einfluß von Ra-Strahlen sogleich nach Entfernung des Ra eine sehr lebhafte orangegrüne Lumineszenz mit merklicher Polarisation, durch Röntgenstrahlen schwache ohne merkbare Polarisation, durch violette Strahlen keine Fluoreszenz. [Einzelheiten im Original.] POCHETTINO.

B. *Rubidiumlithiumplatocyanid.* $RbLiPt(CN)_4$. — a : b : c = 0.71473 : 1 : 0.44767. m{110}, b{010}, und q{011}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *71° 6½′, (011) : (0$\bar{1}$1) = *48° 14′, (110) : (010) = 54°28¼′, (110) : (011) = 76° 15½′. Isomorph mit der Verb. A. Gelbe Körperfarbe mit prächtig grüner Fluoreszenz und violettem Oberflächenschimmer. Sehr dünne Kristalle, im parallel zur Achse c schwingenden Licht intensiv goldgelb, im dazu senkrechten hellgelb. Von durchfallendem Sonnenlicht werden die blauen und violetten Strahlen völlig, die grünen zum Teil absorbiert. — Bildet aus wss. Lsg. leicht verschiedene Modifikationen: Beim Eintrocknen eines Tropfens u. Mk. entstehen zunächst randlich farblose Tafeln oder lang gestreckte Prismen der labilsten Modifikation γ, dann hellgelbe Täfelchen der sich optisch dem monoklinen System nähernden Modifikation β; beide werden schließlich von der kräftig gelben stabilen Modifikation α aufgezehrt. Betupft man den Rückstand des Tropfens wieder mit W., so findet der umgekehrte Vorgang statt, indem sich β und γ bilden. Diese Modifikationen sind chemisch wohl nur durch verschiedenen Gehalt an H_2O verschieden. BAUMHAUER (II, 17; *C.-B.* 1909 II, 1990). — Spektroskopisch untersucht von L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* 93, (1908) 1460).

Platin und Natrium.

I. Platinnatrium. — Pt ist unl. in Na, C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* 55, 666; *C.-B.* 1889 II, 1043); wird durch Alkalimetalldämpfe sehr stark angegriffen, J. DEWAR u. A. SCOTT (*Chem. N.* 40, (1879) 294), durch die Dämpfe von Na auch in N-Atm. schon bei beginnender Hellrotglut, viel stärker noch bei stärkster Gelbglut. V. MEYER (*Ber.* 13, (1880) 392). — Na dringt bei höherer Temp. sehr leicht in Pt ein, worauf das so behandelte Pt nach Einw. von Fll., die das Na lösen, stark aufgelockert zurückbleibt. Ein 7 cm langes, 2 cm breites, etwa 8 g schweres, in geschm. Na im bedeckten eisernen Gefäß einige Minuten auf Rotglut erhitztes Blech läßt bei Einw. von A. nach dem Erkalten 0.8 g Pt als Pulver fallen und sieht dann wie platiniert aus. F. HABER u. M. SACK (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 250); M. SACK (*Z. anorg. Chem.* 34, (1903) 313). Eine Pt-Na-Legierung bildet sich bei der Elektrolyse von Na_2SO_4 an den Platinkathoden. BRESTER (*Arch. néerl.* 1, (1866) 296; *Arch. phys. nat.* [2] 28, (1867) 62). — Ueber die Schmpp. von Pt-Na-Legierungen s. G. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* 3, (1889) 448).

II. Platin, Natrium und Sauerstoff. *Natriumplatinoxyde.* A. *Natriumplatinit.* — Man zers. $PtCl_2$ durch überschüssiges NaOH, wobei sich ein Teil des PtO löst, und fällt die farblose Lsg. durch HNO_3. — Weiß; sehr voluminös. Wird an der Sonne bläulichgrau, in der Wärme dunkelschwarz. Gibt beim Erhitzen 15 % O ab. Vor dem Trocknen in überschüssiger HNO_3 zu einer farblosen Lsg. löslich. VAUQUELIN.

B. *Natriumplatinate.* a) *Ohne Formelangabe.* — Das aus wenig $PtCl_4$ und viel NaOH bei höheren Tempp. gebildete Natriumplatinat kristallisiert beim Erhitzen des das Gemenge enthaltenden Platintiegels auf die Temp. der Verflüchtigung des Alkalis nicht. Nach Verflüchtigung des NaOH wird es in dem geschm. NaCl zers., es entwickeln sich Gasblasen, der Nd. wird dichter (doch nicht deutlich kristallinisch), und endlich hinterbleibt Platinschwamm. Zur Darst. von krist. erhitzt man 15 g eines Gemisches gleicher Teile von NaCl und NaOH im Platintiegel 2 Stunden auf den Schmp. des Cu. Ausbeute mehrere dg, sehr viel günstiger bei Zugabe von Platinschwamm. Die Zus. ist, je nachdem man rührt oder stehen läßt, verschieden: im ersteren Fall braungelbe schwach auf polarisiertes Licht wirkende mkr. in HCl ll. Blättchen [α], im zweiten rotbraune viel voluminösere in HCl wl. Kristalle [β]. Entwässerung erfolgt bei (α) langsam zwischen 200° und 300°, bei (β) viel schwerer (es verliert in 2 Stunden bei 350° nur 0.67 %). Bei Dunkelrotglut werden beide zers. und hinterlassen NaOH und Platin. — Gef. (α) 2.33 % Na_2O, 87.02 PtO_2, (β) 5.34 Na_2O, 86.69 PtO_2. G. ROUSSEAU (*Compt. rend.* 109, (1889) 145).

b) $Na_2O,5PtO_2,9H_2O$. *Natriummetaplatinat.* — Man dialysiert eine klare alkal. reagierende Lsg. des einfachen (nicht kondensierten [vgl. bei $K_2O,PtO_2,3H_2O$ (S. 759)]) $Na_2O,PtO_2,3H_2O$ [Verb. d)] einige Tage, verdampft die auf der Membran erhaltene kolloide Lsg. über H_2SO_4 und trocknet in der Leere. Die Polymerisationsbedingungen lassen sich jedoch nicht so regeln, daß sich nicht bisweilen im Beginne der Rk. etwas $Na_2O,3PtO_2,6H_2O$ abscheidet. — Rote, in W. unl. Schuppen. M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 91).

		BLONDEL.	
Na_2O	4.58	4.45	4.80
Pt	71.70	72.36	71.32
O	11.80		
H_2O	11.92		
$Na_2O,5PtO_2,9H_2O$	100.00		

c) $Na_2O,3PtO_2,6H_2O$. — 1. Bewahrt man eine klare alkal. reagierende Lsg. von d) einige Tage auf, so nimmt sie ein kolloides Aussehen an und läßt die Verb. ausfallen. B. s. a. unter b) und d). BLONDEL. — 2. Man erhitzt Na_2PtCl_6 mit ungefähr dem gleichen Gew. NaOH, dampft ein, behandelt die Schmelze mit k. W., wobei sich das NaCl und ein Teil der Verb. löst, fällt letztere von neuem durch vorsichtiges Neutralisieren mit verd. HCl aus, wäscht

sorgfältig, am besten an der Saugpumpe, mit k. W. und preßt zwischen Papier. H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) X, 26). — 3. Man läßt das klare Gemisch von H_2PtCl_6- und Na_2CO_3-Lsg. im Sonnenlicht oder bei 100° einige Tage stehen. F. W. DÖBEREINER (*Pogg.* 28, (1833) 180; *Ann.* 8, (1833) 189, 191). — Pulvriger, BLONDEL, rötlichgelber, teils pulvriger, teils kristallinischer Nd., DÖBEREINER, der dichter und mehr okergelb ist, wenn man (nach (3)) möglichst konz. Lsgg. anwendet, bis zur Trockne einkochen läßt und mit W. auswäscht. FR. WEISS u. FR. DÖBEREINER (*Ann.* 14, (1835) 21). — Glühen treibt H_2O, dann O aus und hinterläßt einen schwarzen Rückstand, aus dem sich das NaOH durch W. ausziehen läßt. Das zurückbleibende schwarze Pulver scheint ein Gemenge von Pt und PtO_2 zu sein; wenigstens löst HCl daraus $PtCl_4$ heraus. — Ll. und vollständig in verd. HNO_3 zu einer dunkelgelben Fl., die mit $AgNO_3$-Lsg. einen gelben, in HNO_3 l. Nd. erzeugt. DÖBEREINER. Verd. Sauerstoffsäuren entziehen das Na_2O, ohne PtO_2 zu lösen; dem dichteren okergelben entzieht selbst konz. HNO_3 nur das Na_2O. WEISS u. DÖBEREINER. Ameisensäure verwandelt in der Wärme unter lebhafter Entw. von CO_2 und B. von Natriumformiat in Platinmohr. W. wss. Oxalsäure löst unter B. von CO_2 zu einer dunkeln Fl., die beim Erkalten grün, dann dunkelblau wird und kupferrote Nadeln von Platooxalat absetzt. Essigsäure entzieht das gesamte Na_2O mit wenig PtO_2 und hinterläßt okergelbes PtO_2,xH_2O. DÖBEREINER.

			BLONDEL. nach (1)	WEISS u. DÖBEREINER. (3)
Na_2O	62	7.25	6.78	7.44
$3PtO_2$	690	80.20		79.99
$6H_2O$	108	12.55		12.50
$Na_2O,3PtO_2,6H_2O$	860	100.00		99.53
Pt		68.69	68.56	

SÖDERBAUM bringt keine Analysen.

d) $Na_2O,PtO_2,3H_2O$. *Einfach. Bzw.* $Na_2[Pt(OH)_6]$. *Natriumhexaoxyplatinat.* — Darst. und Eigenschaften (der H_2O-Verlust bei 200° beträgt 2.50 %. die Leitfähigkeit wurde nicht gemessen, I. BELLUCCI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 12, (1904) II, 635; *Gazz. chim. ital.* 35, (1905) I, 163; *Z. anorg. Chem.* 44, (1905) 173)) wie bei der K-Verb. [S. 759]. BELLUCCI; BLONDEL. — Die klare alkal. reagierende Lsg. nimmt beim Aufbewahren in einigen Tagen ein kolloides Aussehen an und läßt die pulverförmige swl. Verb. c) fallen. Auf dem Dialysator erhält man infolge der günstigeren Polymerisationsbedingungen nach einigen Tagen eine kolloide Lsg. mit $Na_2O : Pt = 2 : 5$, die beim Verdampfen die Verb. b) gibt. BLONDEL.

	Berechnet		BELLUCCI. Gefunden	
Na	13.44	13.52	13.47	
Pt	56.80	55.98	56.29	56.61
$Na_2SO_4 + Pt$	98.25	97.66	97.82	

III. Platin, Natrium und Stickstoff. A. *Natriumplatonitrit.* $Na_2Pt(NO_2)_4$. — 1. Man läßt überschüssiges $NaNO_2$ auf sd. H_2PtCl_6-Lsg. wirken. Aeußerst schwer von den Verunreinigungen von NaCl und Nitrit [im Original „Nitrat"] zu reinigen. M. VÈZES (*Ann. Chim. Phys.* [6] 29, (1893) 210). — 2. Man läßt das farblose Gemisch von wss. Na_2PtCl_4 und $NaNO_2$ neben KOH verdunsten, wobei sich zuerst NaCl, dann die Verb. abscheidet, und trocknet bei 100°. Dabei verliert das vorher neben K_2CO_3 in der Leere getrocknete Salz nicht an Gew. LANG (*Om några nya Platinaoxydulföreningar, Dissert.*, *Upsala* 1861, 43; *J. B.* 1861, 318). — 3. Aus der konz. aus $Ag_2Pt(NO_2)_4$ und NaCl erhaltenen Lsg.

Man preßt ab. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) VII 25; *Nova Acta Upsal.* [3] 9[a], (1877) XV, 60; *J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 250). Stets mit etwas K von dem immer K enthaltenden $Ag_2Pt(NO_2)_4$ her verunreinigt. VÈZES. — Schwach gelbe oktaedrische Kristalle, LANG; farblose glänzende durchsichtige lange sechsseitige rhombische oder monokline Säulen. NILSON. Rhombisch (oder monoklin?). a:b:c = 1.4442:1:0.6637. (110):(100) = 55° 18'; (101):(100) = 65° 19'; (101):(110) = 76° 15'. Deutlich spaltbar nach {100}. H. TOPSÖE (*Krystallograf. Undersögelser over en Raekke Dobbelt-Platonitriter, Kopenhagen* 1879; *Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1879, 1; *Z. Kryst.* **4**, (1880) 478). Bezieht sich jedenfalls auf ein wasserhaltiges Salz, da die ursprünglich von NILSON dargestellten Kristalle sehr schnell verwitterten und die aus W. umkristallisierte Substanz nur in künstlich feucht gehaltener Luft gemessen werden konnte. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 38). — Wird an der Luft bald an den Flächen matt. NILSON. S. a. weiter oben. Verliert bei 100° nicht an Gew. LANG; NILSON. — Ll. in W., LANG, in k. und w. W., NILSON, mit neutraler Reaktion. LANG. Cl und HCl entwickeln in der Lsg. lebhaft nitrose Dämpfe und färben die zuerst schwach gelbe Fl. grün. Gleichzeitig werden die beigemengten Verunreinigungen zum Teil ausgefällt. [Näheres im Original.] VÈZES.

			LANG.
Na_2O	62	14.49	15.35
PtO	214	50.00	49.23
$2N_2O_3$	152	35.51	
$Na_2Pt(N_2O_4)_2$	428	100.00	

			NILSON.
2Na	46	10.75	10.64
Pt	198	46.26	46.23
$4NO_2$	184	42.99	
$Na_2Pt(NO_2)_4$	428	100.00	
$Na_2SO_4 + Pt$	340	79.44	79.10

B. *Natriumplatininitrat. Basisch.* — Fällt beim Versetzen von Platininitrat mit NaOH nach dem zuerst sich abscheidenden reinen PtO_2,xH_2O aus. Wird beim Trocknen weiß. BERZELIUS.

IV. Platin, Natrium und Schwefel. A. *Natriumplatinsulfide.* a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Durch H_2S gefälltes PtS_2 löst sich in wss. Na_2S mit roter Farbe. [Aeltere Angabe.] — Schm. man $(NH_4)_2PtCl_6$ mit gleich viel S und trocknem Na_2CO_3, so erhält man eine M., die sich unter Abscheidung eines Teils des PtS_2 mit stark dunkelroter Farbe in W. löst. VAUQUELIN. — Erhitzt man 1 T. Platinerz mit 2 T. Na_2CO_3 und 3 T. S bis zu anfangendem Weißglühen und zieht mit W. aus, so hinterbleibt PtS_2 in langen morgenroten Nadeln. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* **55**, (1833) 215).

b) *Natriumplatosulfid.* Na_2S,PtS. *Bzw. Natriumsulfoplatinit.* Na_2PtS_2. *Bzw. Natriumsulfoplatosat.* — Ist eines der Prodd., in die sich $2Na_2S,2PtS,PtS_2$ beim Behandeln mit sd. W. zers. Ist in dem wss. Auszug allerdings schon zers. [S. Verb. c).] R. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **48**, (1893) 416 [III]).

			SCHNEIDER.	
Na	15.1	15.0	15.57	15.69
Pt	63.9	63.6	63.50	63.72
S	21.0	21.4	20.93	20.59
Na_2PtS_2	100.0	100.0	100.00	100.00

Die Zahlen stammen von der roten Lsg. SCHNEIDER.

c) *Natriumplatoplatinisulfide. Bzw. Natriumsulfoplatinitplatinate.* α) $2Na_2S,2PtS,PtS_2$. *Bzw. Dinatriumplatosulfoplatinat.* $[(Na_2S)_2(PtS)_2]PtS_2$. — Man schm. ein inniges Gemenge von 1 T. Platinschwamm, 6 T. trocknem Na_2CO_3 und 6 T. S im Porzellantiegel über dem Gebläse, erhält die M. 6 bis 8 Minuten bei heller Rotglut im Fluß, läßt die Schmelze erkalten und behandelt mit W. Dabei bleibt die Verb. ungel., während sich Natriumpolysulfid und etwas Natriumsulfoplatinat mit gelber Farbe lösen. R. SCHNEIDER (*Pogg.* **138**, 618;

J. B. 1869, 203 [I]). Besser und sicherer: Man schm. das innige Gemenge von 1 T. Platinschwamm, 8 bis 9 T. reinem trocknem Na_2CO_3 und 8 bis 9 T. S fünf Minuten bei mäßiger Hitze und dann 12 bis 15 Minuten über starkem Gebläsefeuer so zusammen, daß die k. M. mit W. einen rein dunkelgelben Auszug liefert. Bei mehr oder weniger starker Rotbraunfärbung enthält er neben Natriumpolysulfid ll. Na_2PtS_3. SCHNEIDER (III, 413). Selbst bei schnellem Auswaschen mit luftfreiem W. und sofortigem Uebertragen in die Leere läßt sich eine teilweise Zers. nicht mit Sicherheit vermeiden. SCHNEIDER (III, 412).

Hellkupferrote dünne, wahrscheinlich rhombische Nadeln. — Luft oder lufthaltiges W. färbt durch die Einw. von O und CO_2 sogleich braun, zuletzt schwarz. Das Prod. gibt dann an W. Na_2CO_3 ab und verliert so allmählich das gesamte Na. Hierbei wird kein H_2S gebildet; auch zieht CS_2 aus dem Rückstande keinen S aus; aber es bleibt PtS_2 (gef. 75.25 % Pt, ber. 75.52) zurück: $2Na_2S,2PtS,PtS_2 + O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + 3PtS_2$. SCHNEIDER (I). Erleidet bei längerem Verweilen selbst unter luftfreiem W., ja unter der bei der Behandlung der Schmelze mit W. entstehenden ziemlich konz. Na_2S-Lauge einen allmählichen Verlust an Na_2S, vielleicht gleichzeitig auch an Pt: $Na_2S + PtS + 2H_2O = H_2PtS_2 + 2NaOH$. Weniger zersetzend wirkt ein Gemisch von 4 bis 5 T. luftfreiem W. und 1 T. Alkohol. SCHNEIDER (III, 413). Kochen mit W. zers. (nach dem Auswaschen bei möglichstem Abschluß von Luft durch Dekantieren mit A. enthaltendem und dann mit reinem luftfreien W.) in einen Rückstand von *β*) und eine dunkel portweinrote Lsg., in der als wesentlichster Bestandteil die Verb. B. anzunehmen ist, SCHNEIDER (III, 414), aus der beim Uebersättigen mit HCl unter schwacher Entw. von H_2S schwarzes PtS_2 ausfällt. An stark verd. HCl gibt die frisch dargestellte und unter W. schnell ausgewaschene Verb. ohne Entw. von H_2S sofort das gesamte Na als NaCl ab. Dabei werden die Kristalle zu rotbraunem $2H_2S,2PtS,PtS_2$, das sich bei Luftzutritt in dunkelstahlgraue Pseudomorphosen von PtS_2 verwandelt. Die frisch bereitete und schnell unter W. ausgewaschene Verb. tauscht in Berührung mit neutralen Ag-Salzen, mit $Tl^{\cdot}$-, $Fe^{\cdot\cdot}$-, $Mn^{\cdot\cdot}$-, Cd- oder Zn-Salzen (nicht mit neutralen Erdalkalisalzen) ihr Na gegen die anderen Metalle aus. — Sie enthält im Mittel auf 4 At. Na 2.96 At. Pt und 6.02 At. S (ber. 4, 3, 6). SCHNEIDER (I).

β) $Na_2S,PtS,2PtS_2$. *Bzw. Natriumplatodisulfoplatinat.* $(Na_2S,PtS)2PtS_2$. — Man kocht *α*), das bei möglichst abgehaltener Luft durch Dekantieren mit A. enthaltendem und dann mit luftfreiem W. ausgewaschen ist, im Glaskolben mit luftfreiem W., läßt bei Luftabschluß erkalten, absetzen, dekantiert die dunkelrote Lsg., behandelt den Bodensatz noch zweimal auf dieselbe Weise, filtriert und wäscht schnell mit luftfreiem W. aus. — Hellkermesbraunes lockeres wolliges Pulver. U. Mk. Aggregat innig verfilzter nadel- und büschelförmiger Kriställchen. — An der Luft schnell zers. unter allmählicher Dunkelschwarzbraunfärbung. Gibt nach dem Dunkelwerden an W. Na_2CO_3 ab unter Hinterlassung von PtS_2. Etwas HCl entzieht der in luftfreiem W. aufgeschwemmten Verb. das Na schnell völlig nach $(Na_2S,PtS)2PtS_2 + 2HCl = 2NaCl + (H_2PtS_2)2PtS_2$ [S. 273]. SCHNEIDER (III, 418).

		SCHNEIDER.		
Na	5.6	5.35	5.71	5.08
Pt	71.0	71.26	71.29	72.02
S	23.4	23.38	23.00	22.89
$Na_2Pt_3S_6$	100.0	99.99	100.00	99.99

B. *Wasserstoffnatriumplatosulfid.* $2H_2S,Na_2S,3PtS$. *Bzw. Natriumhydrosulfoplatinit.* $Na_2Pt_3H_4S_6$. *Bzw. Wasserstoffnatriumsulfoplatosat.* $2H_2PtS_2,Na_2PtS_2$ *oder* $[(H_2S)_2Na_2S]3PtS$. — Man versetzt die dunkelrote, bei der Darst. der Verb. A, c, β) erhaltene möglichst konz. Lsg. mit dem gleichen bis doppelten Vol. abs. A. und wäscht bei möglichst abgehaltener Luft mit einem Gemenge von 1 T. W. und 2 T. abs. A., zuletzt mit reinem A. aus. — Hellkastanienbraune voluminöse Flocken. — Färbt sich an der Luft sehr schnell unter begieriger Aufnahme von O und CO_2 dunkelschwarzbraun unter Zerfall in PtS_2 und Na_2CO_3. Bringt man die Verb. nach dem Auswaschen schnell in die Leere, so trocknet sie zu einem schwarzen leicht zerreiblichen Pulver ein, das bei langsamem Erhitzen im offenen Tiegel unter Auftreten von SO_2 schwach (bisweilen mit kleinen Flämmchen) verglimmt und nach starkem Glühen als Rückstand Platinschwamm und Na_2SO_4 hinterläßt. — L. in W. zu einer trüben braunen Fl., aus der A. wieder die Verb. ausfällt. Das frisch bereitete und in W. aufgeschwemmte gibt an verd. HCl das Na leicht und völlig ab; wohl nach $2H_2PtS_2,Na_2PtS_2 + 2HCl = 2NaCl + 3H_2PtS_2$. SCHNEIDER (III, 422).

		SCHNEIDER.	
Na	5.57	5.23	5.73
Pt	70.66	71.14	70.33
H	0.48		
S	23.29	23.11	23.38
$Na_2Pt_3H_4S_6$	100.00		

C. *Natriumplatinsulfite.* a) *Natriumplatosulfite.* α) $Na_2SO_3,PtSO_3,H_2O$. — Man läßt die Lsg. von β) in gerade hinreichenden Mengen verd. H_2SO_4 oder HCl verdunsten, wobei sich die Verb. unter Entw. von SO_2 abscheidet, wäscht mit wenig W. und trocknet bei 100°. — Gelbliches Pulver. Zll. in W. zu einer schwach sauren, durch NaCl nicht fällbaren und sich im übrigen wie die Lsg. von β) verhaltenden Flüssigkeit. A. LITTON u. G. H. E. SCHNEDERMANN (*Ann.* **42**, (1842) 316). Diese Angaben werden von BIRNBAUM (*Ann.* **139**, 169; *J. B.* **1866**, 270) bestätigt.

			LITTON u. SCHNEDERMANN.
Na_2O	62	14.78	15.17
PtO	214	50.66	50.13
$2SO_2$	128	30.30	30.22
H_2O	18	4.26	
$Na_2Pt(SO_3)_2,H_2O$	422	100.00	

β) $3Na_2SO_3,PtSO_3$. β^1) *Wasserfrei.* — Darst. s. unter β^2).

			LITTON u. SCHNEDERMANN. nach (1) und (2)	LANG. (1, α)
$3Na_2O$	186	28.48	28.14	27.43
PtO	214	32.56	31.87	31.14
$4SO_2$	256	38.96	39.24	
$Na_6Pt(SO_3)_4$	656	100.00	99.25	

„Nach (1) und (2) bzw. 1, α)" gibt die Nummern der Darstt. unter β^2) an.

β^2) *Mit $1^1/_2$ (oder 7?) Mol. H_2O.* — Mit $1^1/_2$ Mol. H_2O nach LANG (*Om några nya Platinaoxydulföreningar, Dissert., Upsala* **1861**, 27), P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1871) IX, 43), E. VON MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, (1878) 316), C. RUDELIUS (*Lunds Årssk.* [II] 22, (1886/87) IV, 34). Nach BIRNBAUM mit 7 Mol. H_2O. [S. a. β^3).] — 1. Man fällt Platosulfit, LITTON u. SCHNEDERMANN, Kaliumplatosulfit, LANG, BIRNBAUM, mit Na_2CO_3 und trocknet bei 200°, LITTON u. SCHNEDERMANN, LANG [Analyse (α)], über H_2SO_4. LANG [Analyse (β)]; BIRNBAUM. — 2. Man leitet SO_2 bis zur völligen Sättigung durch wss.

H_2PtCl_6, fügt Na_2CO_3 zu, wäscht den weißen voluminösen Nd. mit W. und trocknet bei 200°. LITTON u. SCHNEDERMANN. — 3. Beim Kochen von cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ mit Na_2SO_3. Man trocknet bei 100°. CLEVE. — 4. Man löst Dichlorknallplatin, $Pt_4H_{22}O_{12}N_4Cl_2$, in W. unter Einleiten von SO_2, setzt Na_2CO_3 zur Lsg., läßt verdunsten und trocknet bei 100°. VON MEYER. — 5. Aus trans-[α-]$[Pt((C_3H_7n.)_2S)_2Cl_2]$ und 2 Mol. Na_2SO_3. RUDELIUS.

Nach (1) und (2) in trocknem Zustande weißes amorphes Pulver, in feuchtem mit einem Stich ins Gelbliche. LITTON u. SCHNEDERMANN. Nach (1) und (3) mkr. verfilzte Nadeln. BIRNBAUM; CLEVE. Nach (5) Brei feiner Nadeln. RUDELIUS. — Verliert nach dem Trocknen über H_2SO_4 bei 100° 12.9 % H_2O (ber. für 5½ Mol. 12.66), bei 180° noch weitere 3.7 % (ber. für 1½ Mol. 3.45). BIRNBAUM. Das bei 100° getrocknete verliert bei 200° 3.9 bis 4.28 % H_2O (ber. für 1½ Mol. 3.91%), wird über 240° dunkler, zers. sich aber erst bei anhaltendem Glühen vollständig, wobei Pt, Na_2SO_4 und Na_2SO_3 [?] hinterbleiben. LANG. — Swl. in k. W., etwas mehr l. in h., sodaß die h. Lsg. sich beim Erkalten trübt. Die neutral reagierende Lsg. trocknet beim Verdunsten zu einem weißen Firniß ein. Unl. in A. und in NaCl-Lsg. LITTON u. SCHNEDERMANN. H_2S und $(NH_4)_2S$ fällen nur bei Zusatz einer Säure, die langsam in der Kälte, sogleich in der Wärme, eine braunrote Färbung der Fl. und Absatz von PtS_2 veranlaßt. NaCl fällt weiße Flocken. Aehnlich, aber schwächer, wirken NH_4Cl, $BaCl_2$ und $AgNO_3$. — Cl zers. die wss. Lsg. Säuren lösen unter Entw. von SO_2 [selbst ziemlich konz. HCl zers. erst beim Erhitzen, LANG]. Aus der Lsg. in HCl fällt NH_3 grünes $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$. Die dunkle Lsg. in H_2SO_4 enthält Na_2SO_4 und Platosulfat, das bei hinreichender Konz. Pt absetzt. Die Lsg. in wss. KCN hinterläßt beim Abdampfen Kristalle von $K_2Pt(CN)_4$. In sd. wss. $(NH_4)_2S$ oder K_2S löst sich das Salz allmählich, worauf bei Säurezusatz PtS_2 ausfällt. Sd. KOH oder NaOH zers. nicht. LITTON u. SCHNEDERMANN.

			LANG.	CLEVE.	VON MEYER.	RUDELIUS.		
		nach	(1, β)	(3)	(4)		(5)	
12Na	276	20.21	20.35	19.85		19.96	19.92	19.81
2Pt	396	28.99	28.81	29.27	28.88	28.75	28.49	28.48
8S	256	18.74		18.80				19.79
24O	384	28.11						
$3H_2O$	54	3.95						
$2[Na_6Pt(SO_3)_4],3H_2O$	1366	100.00						

			BIRNBAUM.
		nach	(1) (Mittel)
6Na	138	17.64	17.42
Pt	198	25.25	25.36
$4SO_3$	320	41.00	41.20
$7H_2O$	126	16.11	16.60
$Na_6Pt(SO_3)_4,7H_2O$	782	100.00	100.58

β³) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Man gibt zur Lsg. (je 1 Mol.) von 2 g neutralem Natriumdithiodiglykolatoplatoat, $[Pt(OCO.CH_2.COONa)_2].5H_2O$ [S. 611], in 6 ccm W. in kleinen Anteilen krist. Na_2SO_3, schüttelt kräftig, filtriert und trocknet an der Luft. — Weißer feinkörnig kristallinischer Nd. Unl. in W. — Gef. 18.90% Na, 27.09 Pt (ber. 19.02, 26.90). ST. TYDÉN (*Di-Tiodiglykolatoplatosyra . . . ., Dissert., Lund* 1911, 55).

b) *Natriumplatinisulfit. Basisch.* $Na_4PtO(SO_3)_3,2H_2O$. — Wie $K_2PtO(SO_3)_2,H_2O$ [S. 766]. Nur muß man durch Schlämmen von dem sich allmählich bildenden viel leichteren Natriumplatosulfit trennen. Man trocknet neben H_2SO_4. — Braun, schwer, kristallinisch-körnig. Verliert erst bei 150° das gesamte H_2O. Verhält sich sonst wie das K-Salz. BIRNBAUM.

			BIRNBAUM. (Mittel)
4Na	92	15.81	16.12
Pt	198	34.02	33.40
O	16	2.73	
$3SO_3$	240	41.24	41.55
$2H_2O$	36	6.20	6.15
$Na_4PtO(SO_3)_3,2H_2O$	582	100.00	

D. *Natriumplatinsulfate.* a) *Mit dreiwertigem Platin.* $Na_2SO_4,Pt_2(SO_4)_3,8H_2O$. *Bzw. Natriumplatinsesquioxysulfat. [Natriumplatysulfat.]* — Man mischt konz. Lsgg. von $Pt_2O_3,3SO_3,H_2SO_4,11.5H_2O$ [S. 276] und NaOH und verdampft. — Orangerote Prismen. Monoklin prismatisch. a:b:c = 1.1127:1:0.6898. β = 94°31'. Prismen von m{110} mit q{011}, r{101}, ϱ{10$\bar{1}$}. (110):(1$\bar{1}$0) = *84°4'; (011):(0$\bar{1}$1) = 69°2'; (011):(110) = *62°20'; (011):($\bar{1}$10) = *67°50'; (011):(101) = 44°46'. [Nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 560).] Verwittert in der trocknen Leere nicht. Verliert bei 100° langsam H_2O unter Umwandlung in ein unkristallisierbares Prod. Sll. in W. — Gef. 6.49% Na_2O, 39.84 Pt, 33.86 SO_3, 4.87 O (ber. 6.43, 40.39, 33.23, 4.99). M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 121).

b) *Natriumplatinisulfat. Basisch.* — Wird wie das K-Salz [S. 767] erhalten. — Gef. 7.11% Na_2SO_4, 84.16 PtO_2, 8.73 H_2O. E. DAVY.

E. *Natriumplatothiosulfate.* a) *Zweifelhafte Verbindung.* — $(NH_4)_2PtCl_6$ löst sich in konz. wss. $Na_2S_2O_3$ anfangs klar, bei weiterem Eintragen zur trüben alkal. Fl., die selbst bei Luftabschluß tief braun gefärbten, etwa 3% Pt enthaltenden S abscheidet. — Die braune Lsg. trocknet neben H_2SO_4 zur schwarzen, mit NH_4Cl-Kristallen gemengten M. ein, die sich mit tief brauner Farbe wieder in W. löst. Die Lsg. entwickelt mit HCl Schwefeldioxyd und scheidet PtS_2 ab. P. SCHOTTLÄNDER (*Ann.* **140**, 200; *J. B.* **1866**, 268).

b) $3Na_2S_2O_3,PtS_2O_3,10H_2O$. — P. JOCHUM (*Ueb. d. Einw. des unterschwefligsauren Na auf Metallsalze, Dissert., Berlin* 1885, 37) meint, daß die von ihm nach (2) erhaltene Verb., deren Analyse zu $7Na_2S_2O_3,2PtS_2O_3,18H_2O$ führt, wohl dieselbe wie b) ist, zumal sie nicht völlig rein erhalten werden konnte und an den Kristallkanten Spuren von Zers. zeigte. — 1. Aus der leicht erhältlichen gelben Lsg. von $(NH_4)_2PtCl_4$ in konz. wss. $Na_2S_2O_3$ fällen 2 bis 3 Vol. abs. A. ein schweres gelbes, bald zur schwefelgelben Kristallmasse erstarrendes Oel, das durch wiederholtes Lösen in wenig W. und nicht ganz vollständiges Fällen gereinigt, mit abs. A. gewaschen und neben H_2SO_4 getrocknet wird. SCHOTTLÄNDER. — 2. Man verfährt wie bei d), läßt aber nach Zusatz von A. über H_2SO_4 verdunsten. JOCHUM. — Gelbliche, stellenweise bräunliche Kristallmasse. SCHOTTLÄNDER. Orangefarbige Nadeln. Zers. sich, nur schon bei 100°, wie d) und gleicht in den übrigen Eigenschaften dieser Verb. völlig. JOCHUM. Aeußerst ll. in W. NaOH verändert die Lsg. selbst beim Kochen nicht. H_2S fällt weder aus der neutralen, noch aus der k. salzsauren Lsg. PtS_2. HCl verändert in der Kälte sehr langsam, fällt beim Erhitzen sogleich PtS_2 unter Entw. von SO_2. SCHOTTLÄNDER.

			SCHOTTLÄNDER.	JOCHUM.
6Na	138	14.32	15.50	15.66
Pt	198	20.54	20.31	18.93
8S	256	26.55	27.06	28.63
12O	192	19.92		
$10H_2O$	180	18.67	17.66	
$Na_6Pt(S_2O_3)_4,10H_2O$	964	100.00		

$7Na_2S_2O_3,2PtS_2O_3,18H_2O$ verlangt 15.71% Na, 19.20 Pt, 27.94 S, 20.95 O, 16.30 H_2O. JOCHUM.

c) $4Na_2S_2O_3,PtS_2O_3,10H_2O$. — Man verfährt wie SCHOTTLÄNDER bei b), läßt aber unter abs. A. krist. — Eigenschaften wie bei b). JOCHUM (*Dissert.*, 38).

d) $6Na_2S_2O_3,PtS_2O_3,19H_2O$. — Man versetzt eine möglichst mit Na_2CO_3 neutralisierte H_2PtCl_6-Lsg. mit dem gleichen Vol. konz. $Na_2S_2O_3$-Lsg., fällt mit A. und krist. unter abs. A. um. — Gelbe Nadeln. Aeußerst beständig. Bei 120° zers. unter Zurücklassen von Pt und PtS, während H_2O, SO_2 und S entweichen. Ll. in W. zu einer hellgelben Lsg., die sich beim Kochen dunkel färbt, dabei jedoch klar bleibt und erst nach längerer Zeit PtS_2 absetzt. Säuren zers. die Lsg. unter quantitativer Abscheidung des Pt als PtS. JOCHUM (*Dissert.*, 35).

c)		JOCHUM.
Na	16.39	16.33
Pt	17.54	17.14
S	28.52	28.60
O	21.39	
H_2O	16.16	16.08
$Na_8Pt(S_2O_3)_5,10H_2O$	100.00	

d)		JOCHUM.
Na	17.25	16.69
Pt	12.37	12.55
S	28.00	27.78
O	21.00	
H_2O	21.37	
$Na_{12}Pt(S_2O_3)_7,19H_2O$	99.99	

F. *Natriumplatosulfit-Ammoniak.* $Na_2Pt(SO_3)_2,2NH_3.4$(*bzw.* 5)H_2O. — S. cis- und trans-$[Pt(NH_3)_2(SO_3)]$ mit Na_2SO_3 bei den Diamminplatosalzen (Platiaken) [S. 535 u. 527].

G. *Natriumplatoamidosulfonat.* $Na_2Pt(SO_3.NH_2)_4,xH_2O$. — *Bzw. Natriumtetrasulfaminoplatinit.* — Aus der Lsg. von $(NH_4)_2Pt(SO_3.NH_2)_4,6H_2O$ nach dem Versetzen mit der ber. Menge Na_2PtCl_6 und Abfiltrieren von $(NH_4)_2PtCl_6$. — Farblose Tafeln oder dicke Prismen. Ll. in W. [Analysen fehlen.] L. RAMBERG u. ST. KALLENBERG (*Ber.* 45, (1912) 1512).

V. Platin, Natrium und Halogene. V^a. Platin, Natrium und Fluor. *Natriumplatinifluorid.* — Dunkelbraun, gummiartig. Zerfällt mit W. in l. saures und zurück bleibendes basisches Salz. BERZELIUS.

V^b. Platin, Natrium und Chlor. A. *Natriumplatinchloride.* a) *Natriumplatochlorid. Bzw. Natriumchloroplatinit.* Na_2PtCl_4. α) *Wasserfrei.* — B. s. unter β). — Dunkelbraun. Nimmt im Eudiometer langsam 4 Mol. NH_3 (gef. 3.854 u. 3.661) auf, indem es sich graugrün färbt, behält davon in der Leere 3 Mol. (gef. 3.116 u. 3.131) und nimmt dann wieder 1 Mol. (gef. 1.189 u. 0.865) auf. W. PETERS (*Ber.* 42, (1909) 4829; *Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 168 [I]).

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — 1. Darst. wie beim K-Salz [S. 768]. MAGNUS. — 2. Man neutralisiert die Lsg. von $PtCl_2$ in HCl fast vollständig mit Na_2CO_3, verdampft, zieht den Rückstand mit A. aus und läßt bei gelinder Wärme verdunsten. Mit etwas NaCl verunreinigt. LANG. — 3. Man sättigt unreine H_2PtCl_4 mit Na_2CO_3, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand

in W. und läßt kristallisieren, wobei sich zunächst Na_2PtCl_6 und nach dessen vollständigem Ausfallen die Verb. abscheidet, die man durch Pressen trocknet. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) VII, 13; *Nova Acta Upsal.* [3] 9[a], (1877) XV, 21; *J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 267). — Nach (1) rot, nicht kristallisierbar, MAGNUS; nach (2) prismatische Kristalle, LANG; nach (3) dunkelrote schief vierseitige kleine Prismen mit schiefen Endflächen. Zerfließt an feuchter Luft ein wenig; verwittert an trockner, wobei die Farbe in Rosa übergeht. Schm. bei 100° und gibt langsam das H_2O ab. NILSON. Gibt bei 150° die 4 Mol. H_2O ab, wobei das dunkelrote dunkelbraun wird. PETERS (I). Ll. in W., NILSON, und in Alkohol. MAGNUS.

			NILSON.	
2NaCl	117	25.55	25.43	25.45
Pt	198	43.23	42.63	42.94
2Cl	71	15.50	17.47	16.90
$4H_2O$	72	15.72	14.47	14.71
$2NaCl,PtCl_2,4H_2O$	458	100.00	100.00	100.00

b) *Natriumplatinichlorid.* *Bzw.* *Natriumchloroplatinat.* Na_2PtCl_6. *α) Wasserfrei.* — B. s. unter *β*). — Wärmetönung der B. aus $PtCl_4$ und NaCl für das feste Salz +13.9 Cal., L. PIGEON (*Compt. rend.* **110**, (1890) 80), für die Lsg. +25.29 Cal. PIGEON (*Compt. rend.* **112**, (1891) 793; *Bull. soc. chim.* [3] 6, (1891) 548). — Pomeranzengelbes Pulver. Bläht sich bei stärkerem Erhitzen auf. Zers. sich bei heftigem völlig in Pt und NaCl. VAUQUELIN. — Addiert [Näheres im Original] schnell 6 Mol. NH_3 (gef. 5.996 u. 5.873), wobei es hellgelb wird, behält davon in der Leere 5 Mol. (gef. 5.004 u. 4.963) und nimmt dann in NH_3 von neuem 1 Mol. (gef. 1.105 u. 0.952) auf. PETERS (I). Von CH_3NH_2 bzw. $(CH_3)_2NH$ werden unter Hellrotfärbung schnell addiert 11.88 bzw. 6.390 und 5.736 Mol., in der Leere behalten 6.027 bzw. 4.894 und 5.105 Mol., dann von neuem aufgenommen 5.992 bzw. Spuren und 0.992 Mol. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 197 bzw. 203). — Ebenso ll. wie *β*). THOMSEN (I, 438). Lösungswärme +8540 cal. THOMSEN (I, 453; II, 39). Weniger l. in A. jeder Konz. als *β*). ROHLAND (II, 308). L. in A. unter Entw. von Wärme viel leichter als *β*). Völlig bei 150° bzw. teilweise auf dem Wasserbade entwässertes *β*) gibt mit abs. A. eine 48.3 bzw. 32.8 % des Salzes enthaltende Lsg., die beim Zufügen einiger Tropfen W. unter B. von *β*) erstarrt. Aus einer w. Lsg. in 99.2 %ig. A. scheidet sich beim Erkalten ein Gemenge von *α*) und *β*) aus. Die gesättigte Lsg. in 50 %ig. A. enthält 17.85 % Salz. PRECHT (I, 515).

β) Mit 6 Mol. H_2O. — 1. Bildet sich stets bei Zers. von $NaClO_3$ durch Erhitzen in einem Platingefäß. J. S. STAS (*Chem. N.* 72, (1895) 285). — 2. Man bringt Pt-Abfälle mit dem dreifachen Gew. an metallischem Pb in einem kleinen aus gedrücktem Eisenblech bestehenden Schmelztiegel in Fluß, zerstört den geschm. äußerst spröden König im eisernen Mörser zu einem ganz feinen zarten Pulver, digeriert dieses zur möglichsten Entfernung des Pb mit HNO_3, löst den gehörig mit W. ausgesüßten feinen grauschwarzen Rückstand in wenig w. Königswasser (sehr schnell) auf, dampft vorsichtig ein, löst in W., versetzt das Filtrat mit wenig überschüssigem Na_2CO_3 in der Kälte und filtriert von $PbCO_3$ ab. R. BÖTTGER (*Ann.* **128**, (1863) 246). — 3. Krist. bei Zimmer-Temp. aus der wss. Lsg. der Bestandteile aus. P. ROHLAND (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 306 [II]). Durch Eindampfen von NaCl mit der ber. Menge $PtCl_4$. ROHLAND (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 415 [I]). — 4. Durch Versetzen von wss. H_2PtCl_6 mit NaCl und Abdampfen. VAUQUELIN. —

5. Fällt aus der wss. Lsg. des Trockenrückstands von unreiner H_2PtCl_4- und Na_2CO_3-Lsg. vor Abscheidung von a) aus. NILSON. — 6. Läßt sich am leichtesten rein erhalten durch Lösen des trocknen Salzes in h. A., wobei das etwa vorhandene überschüssige NaCl ungel. zurückbleibt. H. PRECHT (*Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 514). — Wärmetönung der B. aus $Pt,Cl_4,2NaCl,6H_2O$ 92890 cal., J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 452 [I]), für die Lsg. nach Na_2PtCl_4 (Lsg.) + 2Cl (Gas) 43030 cal. THOMSEN (I, 442). Die Kristallisationswärme beträgt +19170 cal., THOMSEN (I, 439), im Mittel für jedes Mol. H_2O 3195 cal., im einzelnen für die ersten beiden Mol. je 4320, für das dritte und vierte je 2540, für die letzten beiden je 2725 cal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, (1878) 49, 39 [II]).

Orangefarbig, PETERS (I, 174); morgenrote Säulen und Tafeln, VAUQUELIN; homogene, ROHLAND (I), lebhaft polarisierende trikline Nadeln. ROHLAND (II). Triklinoedrisch. H. TOPSÖE (*Arch. phys. nat.* [2] **45**, (1872) 223; *J. B.* **1873**, 76). Triklin pinakoidal. a : b : c = 0.9625 : 1 : 0.8444. α = 101°56'; β = 128°2'; γ = 72°6'. a{100}, b{010}, c{001}, m{110}, q{011}, χ{0$\bar{1}$1}, ϱ{$\bar{1}$01}, ω{$\bar{1}\bar{1}$1}. Verschiedener Habitus, oft tafelig nach b. (010):(110) = *60°28'; (010):(100) = *103°30'; (100):(001) = *53°36'; (001):($\bar{1}$01) = *57°24'; (001):(010) = *88°40'; (001):(011) = 34°51'; (001):(0$\bar{1}$1) = 35°44'; (001):(110) = 56°49'; (001):($\bar{1}\bar{1}$1) = 62°2'; ($\bar{1}\bar{1}$1):($\bar{1}$01) = 45°28'; ($\bar{1}$01):(010) = 74°15'; (110):(011) = 43°39'; (110):($\bar{1}$01) = 97°29'; (110):(0$\bar{1}$1) = 80°35'; (100):(011) = 69°46'; (100):(0$\bar{1}$1) = 51°14'. Neu ber. von GOSSNER nach C. DE MARIGNAC (*Rech. sur les formes cristall. de quelques composés chim.*, *Genf* **1855**, 27; *Mém. soc. phys. Genève* **14**, (1855) 223; *Compt. rend.* **42**, (1856) 288). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, *Leipzig* **1906**, I, 542). D. 2.500, Mol.-Vol. 226.0. TOPSÖE. — Verliert auf dem Wasserbad unter 100° den größten Teil des H_2O, PRECHT (I, 515), das gesamte beim vorsichtigen Erhitzen, VAUQUELIN, bei 100°, MARIGNAC, bei 150°, PETERS, bei 150° bis 160°, THOMSEN (I, 438), und hinterläßt α) als pomeranzengelbes Pulver. VAUQUELIN. — Sll. in Wasser. MUSSIN-PUSCHKIN (*Crell. Ann.* **1800**, I, 91). L. in sd. W. fast in jedem Verhältnis. Die bei 15° gesättigte Lsg. (D. 1.368) enthält 39.77 g des wasserfreien Salzes. PRECHT (I, 514). Lösungswärme —10634 cal., THOMSEN (I, 453; II, 39), für die Prodd. mit x Mol. H_2O nach THOMSEN (II, 39):

x	1	2	3	4	5
cal.	+4220	—100	—2640	—5180	—7905

Sll. in Alkohol, MUSSIN-PUSCHKIN, in wasserfreiem leichter l. als in wasserhaltigem. H. PRECHT (*Chem. Ztg.* **20**, 209; *C.-B.* **1896** I, 1027). Die Löslichkeit in A. verschiedener Konz. wurde in Form von Kurven angegeben von M. PELIGOT (*Monit. scient.* [4] **6**, (1892) I, 873). Aus der gesättigten wss. Lsg. fällt das Salz bei Zusatz von A. aus. PRECHT (I, 514). A. zers. in l. $PtCl_4$ und wl. NaCl. ROHLAND (I, 416). Leichter l. in abs. A. als in 95 %ig. (zu einer 11.90- und 6.34-%ig. Lsg.). Die Löslichkeit steigt mit der Wärme bedeutend. Die bei 55° gesättigte Lsg. in 90 %ig. A. enthält 27.15 % (21.8 % mehr als bei 15°). Die bei 15° gesättigte Lsg. wird durch Zusatz von Ae. gefällt. In einem Gemisch von gleichen Teilen A. und Ae. lösen sich 2.43 %. PRECHT (I, 515). Unl. in [alkoholfreiem, PRECHT] Aether. ROHLAND (I, 415). — Brechungsvermögen (bezogen auf W. = 1) 0.267. E. DOUMER (*Compt. rend.* **110**, 140; *C.-B.* **1890** I, 508). Lichtbrechungskoeffizient μ einer Lsg. der Konz. 29.123 (mit $D.^{18.8}_{4}$ 1.28259) für Li 1.38749, Na 1.39085; Mol.-Refraktion für Na $\frac{\mu-1}{D}$ M (wo M = Mol.-Gew.) 106.5. Danach liegt in der Verb. die Atom-Refraktion des Pt zwischen den Werten 21.0 und 16.1. [Näheres im Original.] N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] **52**, (1895) 515).

Elektrische Leitfähigkeit einer 0.01 Mol. in 1 l enthaltenden Lsg. 1.830. L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 499). Diffusion in wss. Lsg. und in Gelatine: B. L. VANZETTI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 16, (1907) II, 655; *C.-B.* 1908 I, 437). — Befindet sich auf Grund von Diffusionsverss. [Näheres im Original] in der wss. Lsg. als Doppelsalz, FR. RÜDORFF (*Ber.* 21, (1888) 3048); ist in ihr (1 Mol. auf 4 l W.) zu 0.26 T. in die Bestandteile zers., wie aus der Gefrierpunktserniedrigung 54.2 von 1 Mol. in 100 g erhellt (die Summe der Erniedrigungen der Bestandteile beträgt 96.3). F. M. RAOULT (*Compt. rend.* 99, (1884) 914; *C.-B.* 1885, 97). — NH_4Cl fällt aus der wss. Lsg. $(NH_4)_2PtCl_6$, während NaCl gelöst bleibt. KOH und NaOH geben einen im Ueberschuß des Alkalis wieder l. Nd. MUSSIN-PUSCHKIN. Ueberschüssiges fein verteiltes Co reduziert zu schwarzem Pt. [Näheres im Original.] PIGEON (*a. a. O.*, 466). $AgNO_3$ in ber. Menge fällt quantitativ Ag_2PtCl_6 (gef. 12.7 ccm verbrauchtes Ag, ber. 12.5). W. OSTWALD (*Z. physik. Chem.* 3, (1889) 597).

			BERZELIUS.	VAUQUELIN.	MARIGNAC.
2NaCl	117	20.75			55.71
Pt	198	35.06			
4Cl	142	25.07			
$6H_2O$	108	19.12	19.25	20	18.91
$2NaCl,PtCl_4,6H_2O$	565	100.00			

B. *Natriumplatinioxychloride. Bzw. Natriumoxochlorplatinate.* a) *Von fraglicher Zusammensetzung.* — Fügt man zu wss., keine freie HCl enthaltendem H_2PtCl_6 so viel NaOH, daß die Fl. noch nicht alkal. reagiert und läßt freiwillig verdunsten, so bilden sich braungelbe und perlglänzende graue luftbeständige, Lackmus nicht rötende, in W. mit dunkelbrauner Farbe ll. Blättchen, die beim gelinden Erwärmen unter Gelbfärbung 15 % H_2O verlieren und beim Glühen außer NaCl 20 % Pt hinterlassen. VAUQUELIN. — Tropft man zu einer verd. 100° w. Lsg. von Na_2PtCl_6 (aus H_2PtCl_6 und NaOH dargestellt) NaOH, so wird sie nach anfänglicher Alkalinität stets gleich wieder stark sauer, während sich gleichzeitig unter Ersatz von HCl immer stärker polymerisierte Prodd. bilden. Man kann so etwa 5 Mol. NaOH auf 1 Mol. H_2PtCl_6 zufügen, ohne daß die saure Rk. der Fl. aufhört. Bei der Dialyse geht viel NaCl fort. Auf dem Dialysator bleiben kondensierte, Pt, Na und Cl enthaltende Prodd. von jedesmal wechselnder Zus. M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 105).

b) $Na_2Pt(OH)_2Cl_4$. *Natriumdihydroxotetrachlorplatinat. In Lösung.* — Mischt man Lsgg. von $PtCl_4,5H_2O$ und NaOH derart, daß die Fl. in 32 l 1 Aeq. der Verb. enthält, so läßt sich durch Leitfähigkeitsmessungen [Zahlen im Original] das Vorhandensein der Verb. in der Lsg. nachweisen. A. MIOLATI (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 458).

c) $Na_2Pt(OH)Cl_5$. *Natriumhydroxopentachlorplatinat. In Lösung.* — Man mischt $H_2Pt(OH)Cl_5$-Lsg. mit n/10.NaOH, sodaß in 32 l 1 Aeq. der Verb. enthalten ist. — Die Leitfähigkeit μ beträgt in reziproken Ohm bei 25° [Mittelwerte]:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	93.2	97.5	101.3	104.5	109.4	117.0

Daraus folgt $\mu_{1024}-\mu_{32} = 23.8$, sodaß die Lsg. das Neutralsalz einer zweibasischen Säure enthält. A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 9, (1900) II, 97; *Gazz. chim. ital.* 30, (1900) II, 573; *Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 215 [III]).

C. *Stickstoffhaltige Verbindungen.* a) *Natriumplatinchloride mit Ammoniak.* α) *Natriumchloroplatinit-Ammoniake.* — S. unter A, a) [S. 827].

β) *Natriumchloroplatinat-Ammoniake.* — S. unter A, b, α) [S. 828].

b) *Natriumchloroplatinat mit Methylaminen.* — S. unter A, b, α) [S. 828].

c) *Ammoniumchlorid-Natriumplatosulfitchlorid.* $2NH_4Cl,NaPt(SO_3)Cl,H_2O$. — Man neutralisiert $2NH_4Cl,Pt(HSO_3)Cl$ [S. 314] mit Na_2CO_3, läßt ohne Erwärmen bis zur Sirupdicke eindunsten, preßt die sehr zerfließliche Kristallmasse zwischen Papier ab, krist. um und trocknet über H_2SO_4. — Orangefarbige feine glänzende Nadeln. Wasserfrei bei 100°. — Gef. 4.8% Na, 42.1 Pt, 3.9 H_2O (ber. 4.98, 42.90, 3.90). K. BIRNBAUM (*Ann.* **159**, 117; *J. B.* **1871**, 347).

V^c. Platin, Natrium und Brom. A. *Natriumplatinibromid. Bzw. Natriumbromoplatinat.* Na_2PtBr_6. α) *Wasserfrei.* — Bildungswärme aus Pt, Br_4, 2NaBr 46790 cal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 452 [I]). — Aus β) bei 150°. — Rotviolett. Addiert im Eudiometer ziemlich langsam 6 Mol. NH_3 (gef. 6.134 u. 5.911) und wird dabei hellgelb, behält davon in der Leere unter Braungelbfärbung 5 Mol. (gef. 5.146 u. 4.789) und nimmt in NH_3 dann von neuem 1 Mol. (gef. 1.181 u. 1.152) auf. PETERS (I, 178). — Zieht aus der Luft W. an. THOMSEN (I, 300). Die Wärmetönung bei der Aufnahme von 6 Mol. H_2O beträgt 18540 cal., THOMSEN (I, 452), im Mittel für jedes Mol. 3090 cal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, (1878) 49). Lösungswärme +9990 cal. THOMSEN (I, 444).

β) *Mit 6 Mol.* H_2O. — Darst. wie beim K-Salz [S. 783]. VON BONSDORFF (*Pogg.* **19**, (1830) 243; **33**, (1834) 61). Man mischt konz. $PtCl_4$-Lsg. mit 6 Mol. HBr, kocht, konz., gibt etwas W. und 2 Mol. NaBr zu, dampft zur Trockne ein und krist. aus W. um. THOMSEN (I, 300). — Dunkelrote Säulen. VON BONSDORFF. Dunkelkirschrote Kristalle. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1868**, 127 [I]). Triklin pinakoidal. a : b : c = 0.9806 : 1 : 0.8553. $\alpha = 101^\circ 9^1/_2'$; $\beta = 126^\circ 53^1/_2'$; $\gamma = 73^\circ 50^1/_2'$. Sechsseitige Prismen von a{100}, m{110}, b{010}, mit q{011}, χ{0$\bar{1}$1}, ϱ{$\bar{1}$01}. (011) : (0$\bar{1}$1) = *70° 45½'; (100) : (110) = *43° 7½'; (100) : (0$\bar{1}$1) = *52° 59'; (100) : (011) = *69° 39'; (100) : (0$\bar{1}$0) = *78° 8'. Isomorph mit der Cl-Verb. H. TOPSÖE (*Ber. Wien. Akad.* [II] **69**, (1874) 276). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 543). D. 3.323. TOPSÖE (I; *Arch. phys. nat.* [2] **45**, (1872) 223; *J. B.* **1873**, 76 [III]). Mol. Vol. 250.2. TOPSÖE (III). — Luftbeständig. VON BONSDORFF. Die Flächen der Kristalle werden an feuchter Luft etwas matt. TOPSÖE (I). Verliert die 6 Mol. H_2O bei 150° und geht dabei von Rot in Rotviolett über. PETERS (I). Ll. in W. und Alkohol. VON BONSDORFF. Lösungswärme −8550 cal. THOMSEN (I, 444). — Gef. 25.55% NaBr, 23.70 Pt, 37.11 Br, 13.64 H_2O (ber. 24.76, 23.80, 38.46, 12.98). VON BONSDORFF.

B. *Natriumplatinioxybromid.* $Na_2Pt(OH)_2Br_4$. *Natriumdihydroxotetrabromplatinat.* — Die durch ganz schwache Erwärmung sehr schnell erhaltene klare dunkelrote Lsg. von $PtBr_4$ in 2 Aeq. Na entsprechendem n/10.NaOH hat bei 25° die Molarleitfähigkeit:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	105.3	109.2	114.9	118.5	122.9	125.6

Da $\mu_{1024} - \mu_{32} = 20.3$ ist, so ist in der Lsg. das neutrale Salz einer zweibasischen Säure vorhanden. MIOLATI u. BELLUCCI (III, 228).

V^d. Platin, Natrium und Jod. A. *Natriumplatinijodid. Bzw. Natriumjodoplatinat.* $Na_2PtJ_6,6H_2O$. — 1. Man löst PtJ_4 in wss. NaJ. LASSAIGNE. Bildungswärme PtJ_4 + NaJ-Lsg. (überschüssig) = Na_2PtJ_6-Lsg. + 7.3 Cal. L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, (1894) 495). — 2. Man versetzt wss. H_2PtBr_6 mit überschüssigem NaJ und verdunstet bei ge-

wöhnlicher Temp. neben H_2SO_4. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1869, 85; *Arch. phys. nat.* [2] 38, 297; *J. B.* 1870, 388 [II]). — Bleigraue gestreifte Nadeln. LASSAIGNE. Braune metallglänzende große Säulen. Wahrscheinlich monoklin. Kombination von a{100}, b{010}, o{111}, ω{11$\bar{1}$}, häufig Zwillinge nach a. (111):(010) = 55°40′; (111):(100) = 79°27′. TOPSÖE (II). Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1906, I, 537). D. 3.707; Mol. Vol. 300.4. TOPSÖE (III). — Die Kristallflächen werden an der Luft matt. TOPSÖE (II). Zerfließlich, LASSAIGNE, nicht. TOPSÖE (II). Sll. in W., LASSAIGNE, TOPSÖE (II), und in Alkohol. LASSAIGNE.

			TOPSÖE. (Mittel)
2Na	46	4.13	4.34
Pt	198	17.78	17.63
6J	762	68.40	67.86
$6H_2O$	108	9.69	
$Na_2PtJ_6,6H_2O$	1114	100.00	

B. *Natriumplatonitritjodid.* $Na_2Pt(NO_2)_2J_2,4H_2O$. — Aus der aus der Ba-Verb. und Na_2SO_4 erhaltenen sehr konz. dunkelrotgelben Lsg. Abpressen. — Citronengelbe große glänzende Säulen. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] 10, (1879) XVI, 11 [I]; *J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 182). Triklin pinakoidal. a : b : c = 0.9049 : 1 : 0.7126. α = 102° 9′; β = 111° 23.5′; γ = 80° 31.5′. Prismen von p{1$\bar{1}$0} und m{110}, an den Enden r{101}, q{011}, r′{10$\bar{1}$}, q′{0$\bar{1}$1}, o{12$\bar{1}$}, x{11$\bar{2}$}. (110):(1$\bar{1}$0) = *81° 21.5′; (0$\bar{1}$1):(1$\bar{1}$0) = *56° 31.5′; (011):(110) = *52° 4′; (011):($\bar{1}$10) = *75° 37.5′; (110):(0$\bar{1}$1) = *91° 17.5′; (110):(101) = 49° 27′; (1$\bar{1}$0):(101) = 58° 56′; (0$\bar{1}$1):(101) = 41° 28′; (011):(101) = 45° 23′; (011):(0$\bar{1}$1) = 67° 12′; ($\bar{1}$21):(1$\bar{1}$0) = 71° 50′; ($\bar{1}$21):(0$\bar{1}$1) = 40° 53′; ($\bar{1}\bar{1}$2):($\bar{1}$01) = 29° 45′; ($\bar{1}\bar{1}$2):(0$\bar{1}$1) = 28° 51′. Vollkommen spaltbar nach p. Die Ebene der optischen Achsen bildet etwa 10° mit {110}, etwa 70° mit {1$\bar{1}$0}; erste Mittellinie nach links und auch nach hinten geneigt; Achsenwinkel sehr groß. Eine Schwingungsrichtung auf {110} von links oben nach rechts unten ist um etwa 30° gegen die Kante m-p geneigt. Schwacher Dichroismus. P. GROTH mit VAN T'HOFF (bei NILSON (I, 39); auch *Z. Kryst.* 4, (1880) 495). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 43). Luftbeständig. Verliert das H_2O bei 100° völlig. Sll. in Wasser. NILSON.

			NILSON.		
2Na	46	6.95	6.90	6.98	
Pt	198	29.91	29.98	29.50	
N_2O_4	92	13.98			
2J	254	38.37			38.05
$4H_2O$	72	10.88	10.94	11.01	
$Na_2Pt(NO_2)_2J_2,4H_2O$	662	100.00			
Na_2SO_4 + Pt	340	51.36	51.28	51.03	

VI. Platin, Natrium und Phosphor. A. *Trinatriumplatophosphit.* Na_3PtOPO_3.(?) — S. $[Pt.P(ONa)_3O]_2$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 645.

B. *Natriumplatiniphosphat.* — [Formelangabe fehlt.] — Darst. entsprechend der NH_4-Verb. [S. 332]. WM. H. WAHL (*J. Franklin Inst.* [3] 100, (1890) 71; *Chem. N.* 62, (1890) 33, 40).

VII. Platin, Natrium und Bor. — Mit dem von E. DAVY (*Schw.* 31, (1821) 353) dargestellten Platinoxyd [S. 249] gibt Borax ein schwarzes Glas, das sich später durch Reduktion des Pt entfärbt.

VIII. Platin, Natrium und Kohlenstoff. A. *Natriumplatinoxalate.* a) *Natriumplatooxalat.* $Na_2Pt(C_2O_4)_2,xH_2O$. α) *Helle Modifikation.* — Hat die Formel α¹), nicht α²). A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* 12, (1896) 50). — α¹) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Man gibt zur h. konz. Lsg. von β) bzw. b) einen Tropfen NaOH, erhitzt, wenn nötig, einen Augenblick, wodurch die Lsg. sofort gelb gefärbt und durch einen fein verteilten Nd. von Pt braunschwarz getrübt wird unter Umständen auch einzelne metallglänzende Platinflitterchen ausfallen läßt, filtriert und läßt erkalten. WERNER; A. WERNER mit E. GREBE (*Z. anorg. Chem.* 21, (1899) 382); E. GREBE (*Ueber eine eigentümliche Klasse von Verbb. der Platoso- und Platinioxalsäure, Dissert., Zürich (München)* 1898, 13). — Hellgelbe Nadeln. Die h. Lsg. erstarrt beim Abkühlen plötzlich zu einem Brei hochroter, äußerst unbeständiger Nadeln, die sich in der Lsg. in kurzer Zeit in die hellgelben Nadeln verwandeln. Diese Folge von Erscheinungen läßt sich mit derselben Lsg. beliebig oft wiederholen. WERNER (*a. a. O.*, 52); WERNER mit GREBE; GREBE. Auch beim schnellen Trocknen auf Ton oder zwischen Papier gehen die roten Nadeln in wenigen Augenblicken in die gelbe Modifikation über. Ein wasserreicheres Hydrat scheinen sie nicht zu sein. — Cl verwandelt die wss. Aufschwemmung der gelben Verb. in wenigen Augenblicken in ein rotbraunes Salz, das man durch Umkristallisieren aus h. W. in schönen kupferglänzenden, von β) bzw. b) kaum zu unterscheidenden, vielleicht etwas helleren Nadeln erhält. Bei Einw. des Cl in der Hitze entsteht eine Additions-Verb. mit $Na_2PtCl_2(C_2O_4)_2$ [S. 836], bei erschöpfender Chlorierung reines $Na_2PtCl_2(C_2O_4)_2$. Verd. Chlorwasser erzeugt in der wss. gesättigten Lsg. mit jedem Tropfen eine indigoblaue, nach kurzer Zeit unter Abscheidung eines Nd. (nach dem Umkristallisieren kupferrote, sehr wenig Cl enthaltende Nadeln) verschwindende Färbung. Ein Tropfen Bromwasser verwandelt das in W. aufgeschwemmte Salz in einen grünlich-grauen scheinbar amorphen Nd. ohne Metallschimmer, der aber aus seiner w. konz. blauen wss. Lsg. in kupferfarbigen grünstichigen verfilzten Nadeln krist. WERNER.

α²) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Darst. s. bei β). — Goldgelbe lange Prismen oder Nadeln. D. 2.92. 1 T. löst sich in etwa 70 T. W. von 11°. H. G. SÖDERBAUM (*Studier öfver Platooxalylföreningar, Dissert., Upsala* 1888; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) X, 30).

α¹)		GREBE.
Na	9.42	9.54
Pt	39.77	40.5
C_2O_4	36.06	35.90
H_2O	14.75	14.4
$Na_2Pt(C_2O_4)_2,4H_2O$	100.00	100.34

α²)	Berechnet	SÖDERBAUM. Gefunden	
Na	9.07	9.13	
Pt	38.46	38.14	
Na_2SO_4 + Pt	66.47	66.37	
C	9.47		9.47
H_2O	17.75		18.57

β) *Dunkle Modifikation*[?]. *Mit 4 Mol. H_2O.* — Ist b). WERNER. — 1. Das von DÖBEREINER (*Pogg.* 28, (1833) 182; *Ann.* 8, (1833) 189) als Platooxalat [S. 335] beschriebene Prod. ist diese Verb. Man wäscht mit wss. und zuletzt wasserfreiem A. und preßt zwischen Papier ab. Aus der Mutterlauge scheiden sich Kristalle mit größerem Na-Gehalt ab. A. SOUCHAY u. E. LENSSEN (*Ann.* 105, (1858) 256; *J. prakt. Chem.* 74, (1858) 170). — 2. Man behandelt die fein verteilte Aufschwemmung von etwa 2 T. $Na_2O.3PtO_2.6H_2O$ in wenig W. mit einer ziemlich konz. w. Lsg. von ungefähr 3 T. $H_2C_2O_4.2H_2O$, dampft die unter lebhafter Entw. von CO_2 entstehende schwarzbraune bis dunkelblaue Lsg. zur Kristallisation ein und reinigt durch Umkristallisieren, indem man den Nd. auf dem Filter mehrmals mit sd. W. übergießt und die drei dabei nacheinander erhaltenen Filtrate (α) ein hellgelbes, β) grünliches bis blaues, γ) klar rotbraunes) einzeln auffängt. γ) gibt die reine

Verb. α) liefert das helle isomere Salz, β) ein Gemenge des hellen und dunklen Isomeren. Söderbaum (*a. a. O.*, 27). — Kupferrote Nadeln. Souchay u. Lenssen; Söderbaum. D. 2.89. Söderbaum. Wl. in k., besser l. in h. W., Souchay u. Lenssen, l. in etwa 152 T. W. von 11°, zu einer [grünlichen, Souchay u. Lenssen] rotbraunen Fl. Nur die Lsg. eines Gemenges der dunklen und hellen Modifikation ist grün. $AgNO_3$ bildet $Ag_2Pt(C_2O_4)_2$ [s. dieses]. Söderbaum.

	Berechnet	Souchay u. Lenssen. Gefunden (1)	Söderbaum. (2)
Na_2O	12.60	12.0	
PtO	43.49	44.44	
C	9.82		10.12
H_2O	14.72		14.10

b) *Natriumplatoplatinioxalat.* $4Na_2Pt(C_2O_4)_2,Pt(C_2O_4)_2,20H_2O$. — Konstitution nach Grebe (*Dissert.*, 34) auf S. 336. — Man leitet in die h. wss. Lsg. von a, α¹) einige Blasen Cl ein, kühlt ab und wäscht den Nd. so lange mit W., bis er mit $AgNO_3$ keine Trübung mehr gibt. — Im durchfallenden Lichte hellbraune, im auffallenden wie Kupferbronze schimmernde prismatische filzartig zusammengeballte Blättchen. An der Luft beständig. Verpufft beim Erhitzen. L. in h. W. zu einer hellbraunen Fl., aus der es beim Erkalten wieder ausfällt. — Gef. 7.9% Na, 40.8 Pt, 37.0 C_2O_4, 14.0 H_2O, Summe 99.7 (ber. 7.68, 40.52, 36.75, 15.05). Werner mit Grebe (*a. a. O.*, 386); Grebe.

B. *Natriumplatincyanide.* a) *Natriumplatocyanide.* α) $Na_2Pt(CN)_4$. *Natriumcyanplatinit.* α¹) *Wasserfrei.* — Aus α²) durch kurzes Erhitzen auf 120° bis 150°. — Von der Form der Verb. α²), aber weiß mit einem Stich ins Gelbliche und undurchsichtig. Stark hygroskopisch. Nimmt leicht bei 24-stündigem Stehen über W. unter einer Glocke das H_2O vollständig wieder auf, erhält aber den Kristallglanz, den α²) hatte, nicht wieder. Th. Wilm (*J. russ. phys. Ges.* 25, (1893) 507; *Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 298). — Nach den mit $K_2Pt(CN)_4$ und $KNaPt(CN)_4$ erhaltenen Werten nimmt es im Eudiometer 3 Mol. NH_3 auf. W. Peters (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 148 *Anm.*). — Gef. 13.10% Na, 56.53 Pt (ber. 13.23, 56.75). Quadrat.

α²) *Mit 3 Mol. H_2O.* — 1. Man versetzt konz. $BaPt(CN)_4$-Lsg. mit überschüssigem Na_2SO_4, fällt nach dem Filtrieren mit der zehnfachen Menge A.-Ae., filtriert und verdunstet. A. Schafařick (*Ber. Wien. Akad.* [II] **17**, (1855) 57; *J. prakt. Chem.* **66**, (1855) 393). — 2. Man fällt konz. $K_2Pt(CN)_4$-Lsg. durch H_2SiFl_6 und sättigt das Filtrat mit Na_2CO_3. C. A. Martius (*Ueber die Cyanverbb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen* **1860**; *Ann.* **117**, (1861) 374). — 3. Scheidet sich aus der Mutterlauge von $KNaPt(CN)_4,3H_2O$ aus. A. Schertel (*Ber.* 29, (1896) 205). — 4. Man kocht $CuPt(CN)_4$ im Ueberschuß mit Na_2CO_3, filtriert und dampft ab. B. Quadrat (*Ber. Wien. Akad.* [II] 3, (1849) 10; *Ann.* **70**, (1849) 302). Man führt den bei der Darst. von $K_2Pt(CN)_4,3H_2O$ in der Mutterlauge verbleibenden Teil des Salzes in das wl. Cuprisalz über, kocht den gut ausgewaschenen Nd. mit NaOH in möglichst geringem Ueberschuß und krist. ein- bis zweimal um. Wilm.

Farblose, Schafařick, Martius, Wilm, Quadrat, Schertel, große, Schafařick, lange, Wilm, lebhaft glasglänzende, Schafařick, glänzende, Wilm, durchsichtige, Quadrat, Wilm, Prismen, Schafařick, Säulen oder Nadeln. Wilm. Monoklin prismatisch. a:b:c = 1.775:1:?. β = 95°34'. Grailich (*Kryst. opt. Unterss., Wien u. Olmütz* **1858**, 103). S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 358). Vgl. a. die kristallographischen Angaben bei Quadrat. a:b:c = 0.8516:1:0.4713. A. Pochettino (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **14**, (1905) I, 509). Triklin.

a : b : c = 1.7010 : 1 : 0.8092. $\alpha = 94^\circ 56^3/_4'$, $\beta = 92^\circ 18'$, $\gamma = 89^\circ\, ^1/_2'$. a{100}, b{010}, c{001}, m{110}, μ{1̄10}, r{101}, s{201}, ϱ{1̄01}, σ{2̄01}. (001) : (110) = 84°34', (100) : (010) = 89°22', (100) : (101) = 62°48½', (100) : (1̄01) = 25°51', (100) : (201) = 45°21½', (1̄00) : (201) = 47°41', (010) : (1̄10) = 30°11¾', (01̄0) : (1̄1̄0) = 30°33'. Häufige Zwillingsbildung. Optisch negativ. Die Doppelbrechung sinkt mit abnehmender Wellenlänge des Lichts. [Zahlreiche Einzelheiten im Original.] Fluoresziert im gewöhnlichen Lichte nicht. Es gibt anscheinend eine zweite stark violett fluoreszierende Modifikation (Nädelchen). H. BAUMHAUER (*Z. Kryst.* 49, (1911) 113). Spektroskopische Unters.: L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* 93, (1908) 1460). Fluoresziert nicht, WILM; erst beim Erwärmen gelbgrün. E. HAGENBACH (*Pogg. Jubelbd.* 1874, 311). Gibt unter der Einw. von Ra citronengelbe, F. SODDY (*Nat.* 69, (1904) 523; *Z. Kryst.* 42, (1907) 320), sogleich nach Entfernung des Ra sehr lebhafte gelblichgrüne zum Teil deutlich polarisierte Lumineszenz. [Einzelheiten im Original.] POCHETTINO. — Luftbeständig. Gibt über H_2SO_4 einen Teil des H_2O ab. Bei 120° bis 150° wasserfrei. WILM. — L. in W. und Alkohol. QUADRAT. Molarleitfähigkeit μ_1 (μ_2 die einer $NaHPt(CN)_4$ enthaltenden Lsg.) bei der Verd. v (1 auf 1 g-Aeq.) nach P. WALDEN (*Z. physik. Chem.* 2, (1887) 74):

v	32	64	128	256	512	1024
μ_1	103.4	109.0	113.1	116.6	119.4	122.0
μ_2	453.8	469.5	484.1	490.5	492.7	490.6

— Cl verändert nicht. WILM. $HgNO_3$ gibt sehr oft einen hochroten Nd. QUADRAT.

			SCHAFAŘIK. nach (1)	SCHERTEL. (3)	WILM. (4)
2Na	46	11.44	11.58	11.61	11.68
Pt	198	49.25	48.62	48.22	48.67
4CN	104	25.88			
$3H_2O$	54	13.43	13.85	13.51	13.65*)
$Na_2Pt(CN)_4,3H_2O$	402	100.00			

*) Mittelwert.

β) $Na_{12}Pt_5(CN)_{22},28H_2O$. [?] — Ist wohl dieselbe Verb. wie α). SCHAFAŘIK. — Man kocht in W. verteiltes überschüssiges $Cu_6Pt_5(CN)_{22}$ mit Na_2CO_3-Lsg., filtriert, dampft ab und trocknet an der Luft. — Farblose große „mit Natriumkarbonat isomorphe“ Kristalle. Verliert bis 100° 21 Mol. H_2O (gef. 19.35%), wobei es undurchsichtig weiß wird, und bei 120° noch 7 Mol. (gef. 2.21%). L. in W. — Gef. 14.76% Na, 53.72 Pt, 31.52 CN (ber. 15.18, 53.68, 31.14). B. QUADRAT (*Ann.* 63, (1847) 170).

b) *Natriumcyanid-Platintricyanid.* *Natriumplatycyanid.* $NaPt(CN)_4,xH_2O$. α) *Allein.* — Man behandelt stark konz. mit H_2SO_4 angesäuerte $Na_2Pt(CN)_4$-Lsg. mit Perhydrol (konz. H_2O_2). — Purpurfarbige nadelartige Kristalle. W. färbt, bevor es löst, weiß. Aus KJ wird J (1 T. auf 1 T. Pt) frei gemacht. — Gef. 4.9% Na, 38 Pt; Na : Pt = 1 : 1. L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* 101, (1912) 1097).

β) *Mit Natriumplatocyanid.* $2Na_2Pt(CN)_4,NaPt(CN)_4$. — Man behandelt mäßig verd., mit wenig H_2SO_4 angesäuerte $Na_2Pt(CN)_4$-Lsg. mit 20 Vol. H_2O_2 und verdampft vorsichtig auf dem Wasserbad. — Kupferroter kristallinischer Rückstand. Macht J (gef. 41.9%, ber. 42.6) aus KJ frei. — Gef. 37.7% Pt, 7.3 Na [ber. Zahlen fehlen]. LEVY (*a. a. O.*, 1092).

C. *Natriumplatocyanid-Ammoniak.* $Na_2Pt(CN)_4,3NH_3$. — S. unter B, a, α^1) [S. 834].

D. *Ammoniumnatriumplatocyanid.* $(NH_4)NaPt(CN)_4$. — Das frisch auf Papier aufgetragene ist farblos und fluoresziert nicht. Beim Erwärmen tritt nacheinander blaue, goldgelbe, orangenfarbige und hellgelbe Fluoreszenz auf. HAGENBACH.

E. *Natriumplatonitritoxalat.* $Na_2Pt(NO_2)_2(C_2O_4),H_2O$. — Man löst 12 g $BaPt(C_2O_4)(NO_2)_2,5H_2O$ [S. 847] schnell in etwa 200 ccm sd. W., fügt 20 ccm Na_2SO_4-Lsg. (1 Mol. in 1 l) zu, läßt erkalten, filtriert vom Nd. (gef. 4.69 g $BaSO_4$, ber. 4.67) ab, verdunstet schnell auf 10 ccm, läßt erkalten und kristallisieren. Trocknen in der Kälte zwischen Papier. Ausbeute 6 g. Den Rest (2.8 g) der Verb. gewinnt man aus der Mutterlauge durch langsames Verdunsten. — Dunkelgelbe tafelförmige Kristalle. M. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] 29, (1903) 83). Triklin pinakoidal. a : b : c = 0.6815 : 1 : 0.9407. $\alpha = 89^0 48^2/_3{}'$, $\beta = 90^0 41^3/_4{}'$, $\gamma = 97^0 6^1/_3{}'$. Kurze gelbe Prismen mit c{001}, s{301}, ϱ{10$\bar{1}$}, am Ende q{011}, τ{03$\bar{1}$}, oder die einfache Kombination {001}, {10$\bar{1}$}, {011}. (001) : (301) = *75° 53', (301) : (10$\bar{1}$) = *49° 23', (001) : (011) = *43° 31', (011) : (03$\bar{1}$) = *65° 57', ($\bar{1}$01) : (011) = 69° 33', (011) : (301) = 74° 53', (10$\bar{1}$) : (03$\bar{1}$) = *73° 17', (301) : (0$\bar{3}$1) = 91° 48'. Vollkommene Spaltbarkeit nach s{301}. H. DUFET (*Bull. soc. franç. minér.* 26, (1903) 51; *Z. Kryst.* 41, (1906) 174); auch bei VÈZES. — Luftbeständig. Verliert bei 100° allmählich H_2O, schnell erst bei 150° oder 200°. Das dabei erhaltene graugelbe Pulver zers. sich bei etwa 270° heftig unter B. von Pt, $NaNO_2$ und CO_2. Sll. in W., in 4 T. k., in 1 T. sd. Die Lsgg. sind sehr beständig. VÈZES.

			VÈZES.
2Na	46.1	10.50	10.47
Pt	194.8	44.37	44.59
2N	28.1	6.35	
2C	24.0	5.47	
8O	128.0	29.21	
H_2O	18.0	4.10	4.23
$Na_2Pt(NO_2)_2(C_2O_4),H_2O$	439.0	100.00	
$2NaNO_2 + Pt$	333.0	75.85	76.45
$Na_2SO_4 + Pt$	337.0	76.77	76.89

F. *Natriumplatinirhodanid.* $Na_2Pt(SCN)_6$. — Nach G. B. BUCKTON (*Chem. Soc. Quart. J.* 7, (1854) 22; *J. prakt. Chem.* 64, (1855) 70) *wasserfrei*; nach E. BILLOWS (*Riv. miner. crist. ital.* 39, (1909) 21; *Z. Kryst.* 50, (1912) 510) *mit 2 Mol. H_2O.* — Aus $PbPt(SCN)_6$ und Na_2SO_4. — Granatrote große Blättchen. BUCKTON. Mkr. mit dem K-Salz [S. 803] anscheinend isomorphe Kristalle (dargestellt von A. MINOZZI). BILLOWS. L. in W. und Alkohol. BUCKTON.

G. *Natriumplatinichlorid-Pyridin.* $NaPtCl_5,C_5H_5N$. — S. $[Pt(C_5H_5N)Cl_5]Na$ bei den Monamminplatinisalzen (Platiaken), S. 739.

H. *Natriumplatinichloridoxalat.* $Na_2PtCl_2(C_2O_4)_2,8H_2O$. — *Bzw. Natriumdichloroplatinioxalat.* — Man erhitzt in W. aufgeschwemmtes Natriumplatooxalat auf freier Flamme unter Einleiten von Cl so lange, bis die Lsg. hellgelb ist und konz. auf dem Wasserbade unter stetem Einleiten von Cl bis zur Kristallisation. Bisweilen versagt die Methode ohne sichtlichen Grund. — Hellgelbe große Kristalle. An der Luft unbeständig; bedeckt sich oberflächlich nach kurzer Zeit mit einer braunen Kruste. Beim Erhitzen des trocknen Salzes leicht Verpuffung. Sll. in W. — Gef. 7.60% Na, 30.77 Pt, 11.30 Cl, 28.17 C_2O_4, 23.43 H_2O, Summe 100.27 (ber. 7.40, 30.70, 11.20, 27.90, 22.80). WERNER mit GREBE (*a. a. O.*, 384); GREBE (*Dissert.*, 26).

J. *Natriumplatinibromidcyanid.* $Na_2PtBr_2(CN)_4,xH_2O$. — *Bzw. Bromplatinidcyannatrium.* $Na_2.(CN)_4.PtBr_2$. — Aus $BaPtBr_2(CN)_4,5H_2O$ und Na_2SO_4. — Gelbrote dünne prismatische, etwas zerfließliche Tafeln. [Nähere Angaben fehlen.] N. O. HOLST (*Lunds Årsskr.* [II] **10**, (1873) VI, 38).

IX. Platin, Natrium und Kalium. A. *Kaliumnatriumplatocyanid.* a) *Allgemeines.* — Geringe Mengen $NaPt(CN)_4$ verändern das K-Salz nach Aussehen und Färbung außerordentlich. Je mehr K die Prodd. enthalten, desto heller gelb sind die Kristalle. Je größer das Verhältnis von Na zu K wird, desto deutlicher gelb bis zeisiggrüngelb werden sie und erhalten prächtige, uranglasähnliche, ins Bläuliche übergehende Fluoreszenz. Endlich scheiden sich nur tief orangegelbe bis rötlichgelbe lange Nadeln von b) [s. dieses] aus. Sämtliche Lsgg. sind fast farblos. [Ueber die Anwendung der Färbung des Doppelsalzes zum Nachweise geringer Mengen von Na s. das Original.] TH. WILM (*Ber.* **19**, (1886) 954).

b) $KNaPt(CN)_4$. α) *Wasserfrei.* — Aus β) bei 120°, WILM (*a. a. O.*, 957), bei 200°. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 169 [I]). — Weißlichgelb bis mattgelb. Wird im Sonnenlicht unter Durchgang durch alle Tönungen strohgelb, gelbbraun bis rötlichbraun und rein braun. Nimmt durch Aufnahme von W. beträchtlich an Gew. zu. Geht aber beim Erhitzen auf 120° wieder in α) über. WILM. — Addiert im Eudiometer schnell, indem es schwefelgelb wird, 2 Mol. NH_3 (gef. 1.935 u. 2.046) und gibt sie in der Leere wieder ab, wobei es tief gelb wird. PETERS (I). Addiert sehr schnell, ohne sein Aeußeres zu verändern, von CH_3NH_2 2.015 Mol., von $(CH_3)_2NH$ unter Weißfärbung 1.358 bzw. 1.477 Mol. und gibt sie in der Leere wieder fast vollständig ab. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* **89**, (1914) 196, 202). — Außerordentlich hygroskopisch. WILM. — Gef. 44.97% $KNaSO_4$, 52.83 Pt (ber. 43.78, 54.00). WILM (*a. a. O.*, 958).

β) *Mit 3 Mol.* H_2O. — S. a. die Angaben unter a). — 1. Man löst frisch gefälltes PtS_2 in einer Lsg. von käuflichem KCN, das ungefähr zur Hälfte aus NaCN besteht, und dampft die farblose Lsg. ein. Aus der Mutterlauge wird $Na_2Pt(CN)_4,3H_2O$ [S. 834] erhalten. A. SCHERTEL (*Ber.* **29**, (1896) 205). — 2. Man zers. $CuPt(CN)_4$ durch wss. $KNaCO_3$. C. A. MARTIUS (*Ueber die Cyanverbb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen* **1860**, 43; *Ann.* **117**, (1861) 375). — Dunkelorangefarbige Kristalle mit blauem Oberflächenschimmer; aus Lsgg. mit wenigen g Pt mehrere cm lange Kristalle. SCHERTEL. Orangefarbige, oft 4.4 mm dicke, MARTIUS, lebhaft blauviolett schillernde prismatische Kristalle. Monoklin. a:b:c=0.85694:1:0.47296. β=95° 5′. H. BAUMHAUER (*Z. Kryst.* **43**, (1907) 365 [I]; **44**, (1908) 41 [II]). Monoklin prismatisch. a:b:c = 0.8516:1:0.4713. β = 95° 8′. W. J. GRAILICH (*Kryst.- opt. Unterss., Wien u. Olmütz* 1858, 113). Kombination von m{110}, q{011}, b{010}. BAUMHAUER; GRAILICH. Neben überwiegenden einfachen auch Zwillingskristalle nach {110}. BAUMHAUER. (110):(1̄10) = *80° 58′; (011):(01̄1) = *50° 27′; (011):(110) = 70°16′; (011):(1̄10) = *77° 33¼′; (110):(1̄10) = 18° 2½′; (010):(110) = 49° 31′. BAUMHAUER (I, II). Fast dieselben Meßergebnisse auch bei GRAILICH. Negative Doppelbrechung; Ebene der optischen Achsen ungefähr senkrecht zur a-Achse. Erste Mittellinie in {010}, sehr kleiner Achsenwinkel. GRAILICH. Ausführliche Unters. über die Brechungskoeffizienten bei BAUMHAUER (II). Die Angaben GRAILICH's nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1906, I, 359). Lang prismatisch ausgebildete Kristalle. Da das Klinopinakoid nur ganz klein und meist nur mit einer Fläche erscheint, so tritt der prismatische Habitus um so mehr hervor. p und q herrschen vor; ganz untergeordnet zeigt sich b. FRENZEL bei SCHERTEL. Durch wiederholtes Umkristallisieren nehmen die Kristalle den von GRAILICH beschriebenen Habitus an: sie werden kleiner und heller und zeigen lebhafter die zeisiggrüne Fluoreszenz. SCHERTEL. Die Oberflächenfarbe ist stahlgrau. MARTIUS. Fluoresziert zeisiggrün, MARTIUS, SCHERTEL, stark gelb. Die Fluoreszenz

im Spektrum beginnt ein wenig vor E und hat kurz vor F ein erstes und etwa bei H_1 ein zweites Maximum. Beim Erwärmen tritt nach und nach grünliche, goldgelbe und endlich hellgelbe Fluoreszenz auf. E. HAGENBACH (*Pogg. Jubelbd.* 1874, 311). — Verwittert im Gegensatz zur K-Verb. [S. 796] selbst bei anhaltendem Liegen an der Luft nicht. Verliert das H_2O gegen 120° völlig. Beim Erwärmen der Lsg. mit genügend reinem KCN erhält man reines $K_2Pt(CN)_4,3H_2O$. WILM.

	nach	SCHERTEL. (1)	MARTIUS. (2)	WILM.
K	9.43	9.52		
Na	5.54			
Pt	46.92	46.76		46.54
C	11.58	11.40		
N	13.50			
H_2O	13.03	13.50	12.6	13.34
$KNaPt(CN)_4,3H_2O$	100.00			

Gef. 38.49% $KNaSO_4$ (ber. 38.06). WILM (*a. a. O.*, 958).

B. *Kaliumnatriumplatocyanid mit Ammoniak bzw. mit Methylaminen.* — S. unter A, b, α) [S. 837].

Platin und Baryum.

I. Platin und Baryum allein, mit Sauerstoff, mit Stickstoff und mit Schwefel.

A. *Platinbaryum.* — Pt schm. mit der gleichen Menge Ba vor dem Knallgasgebläse zu einer bronzefarbigen Legierung zusammen, die in 24 Stunden zu einem rötlichen Pulver zerfällt. CLARKE (*Gilb.* 62, (1819) 372). — Wendet man bei der Darst. von Ba durch Elektrolyse von geschm. $BaCl_2$ [*ds. Handb.* II, 2, 7] einen Platindraht als Kathode an, so wird eine gelbe spröde Ba-Pt-Legierung gebildet, die W. langsam unter Abscheidung von pulvrigem Pt zersetzt. MATTHIESSEN (*Chem. Soc. Quart. J.* 8, 294; *J. B.* 1855, 323).

B. *Baryumplatinate.* a) *Von fraglicher Zusammensetzung.* — $Ba(NO_3)_2$ greift Platingefäße beim Schmelzen an. [Aeltere Angabe.] [So wirkt wohl nicht das $Ba(NO_3)_2$ an sich, sondern das aus diesem, ebenso wie aus $BaCl_2$, beim Schmelzen gebildete BaO, zusammen mit N_2O_5 bzw. Cl. Die Einw. ist heftiger als bei den beiden anderen Erdalkalioxyden. W. LOEWENSTEIN.] — Eine Verb. von BaO mit PtO_2 fällt beim Uebersättigen eines Platinisalzes mit $Ba(OH)_2$ als hellgelbes, beim Glühen in ein Gemenge von BaO und Pt zerfallendes Pulver aus. BERZELIUS (*Lehrb.*). — Versetzt man die Lsg. von H_2PtCl_6 mit nicht überschüssigem $Ba(OH)_2$, so bleibt sie in der Kälte vollständig klar, scheidet aber beim Erwärmen verschieden gefärbte flockige oder kristallinische Ndd., wahrscheinlich lose Verbb. von $BaO.PtO_2$ mit PtO_2,xH_2O, ab, deren verschiedene Zus. und Aussehen von der Menge des $Ba(OH)_2$ und der Konz. abhängt. Bei so viel $Ba(OH)_2$, daß die Fl. zwar in der Kälte alkal., nach dem Kochen aber neutral oder sauer reagiert, erhält man rötlichgelbe flockige amorphe Ndd. von sehr wechselnder Zus., bei stark überschüssigem $Ba(OH)_2$ die Verb. c, β) [s. diese]. H. TOPSÖE (*Tidsskr. Fys. Kemi* 7, (1868) 321; *Ber.* **3**, 462; *J. B.* **1870**, 386).

b) *Basisch.* $3BaO,PtO_2$. — 1. Bildet sich, wenn man gleiche Teile $BaCl_2$ oder $BaBr_2$ und $Ba(OH)_2$ im bedeckten Platintiegel einige Stunden auf 1100° erhitzt. — 2. Man macht etwa 10 g BaO in einem Platintiegel mit W. zu einer fl. Paste an, fügt 1 g $PtCl_4$ zu, trocknet vorsichtig, versetzt mit so viel $BaCl_2$ oder $BaBr_2$, daß die Menge BaO 50% bis 60% des gesamten Gew. ausmacht, und erhitzt, am günstigsten in der Nähe des Cu-Schmp., 3 bis 4 Stunden. Bei der Temp. des Bunsenbrenners zeigt das amorphe Platinat nur eine schwache Neigung zur Kristallisation. — Prismen mit hexagonaler Basis und schiefer Auslöschung im parallelen Licht. Zers. sich beim Erhitzen auf Orangerotglut in einem neutralen oder schwach alkal. Bade von $BaCl_2$ schnell unter B. von krist. Pt. Unl. in verd. Essigsäure; ll. in HCl. G. ROUSSEAU (*Compt. rend.* **109**, (1889) 145).

	Berechnet	Rousseau. Gefunden	
BaO	50.07	49.63	50.70
Pt	43.18	42.33	

c) *Normal.* $BaPtO_3$. α) *Wasserfrei* (?). — Wird wohl nach Darst. (2) bei b) erhalten, solange die Menge des BaO unter 30% des Gesamt-Gew. bleibt. Eine Analyse war wegen zu geringer Ausbeute nicht möglich. Rousseau.

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — S. unter γ).

γ) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Man versetzt H_2PtCl_6-Lsg. mit so starkem Ueberschuß an $Ba(OH)_2$, daß die Fl. auch nach dem Kochen stark alkal. bleibt, und kocht. Topsöe. Die Ndd. enthalten Cl. [Näheres s. unter II, B, a), S. 841.] E. Johannsen (*Ann.* **155**, (1870) 204). — Aus verd. Lsgg. gelblichweißer voluminöser Nd. aus seidenglänzenden Schuppen, aus konz. strohgelbe dichte Fällung aus mkr. stern- oder federförmig angeordneten Kristallgruppen. — Bei 100° unverändert; wird bei 300° bis 400° unter Verlust von 3 Mol. H_2O (gef. etwa 10%, ber. 11.87) schwarzbraun und ist dann in verd. HNO_3 unl. geworden, bleibt aber selbst nach schwachem Glühen in verd. HCl mit gelber Farbe ll. — Die unveränderte Verb. ist äußerst wl. in W., $Ba(OH)_2$ oder NaOH; ll. in Säuren. Essigsäure greift in der Kälte nicht an, zers. beim Erhitzen in $Ba(C_2H_3O_2)_2$ und PtO_2,xH_2O. Topsöe.

	Berechnet	Topsöe. Gefunden.	
BaO	33.64	32.43	33.1
Pt	43.52	42.88	43.25

Die angegebenen gef. Zahlen sind Grenzwerte mehrerer Analysen.

C. *Baryumplatonitrit.* $BaPt(NO_2)_4,3H_2O$. — Man zers. die [konz., L. F. Nilson (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) VII, 26 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] **9**[a], (1877) XV, 66 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 255)] Lsg. von $Ag_2Pt(NO_2)_4$ durch $BaCl_2$, verdunstet in gelinder Wärme und trocknet an der Luft, J. Lang (*Om några nya Platinaoxydulföreningar, Dissert., Upsala* **1861**, 44; *J. B.* **1861**, 319), durch Abpressen. Nilson. — Farblose, Lang, Nilson, wasserhelle diamantglänzende, Nilson, Oktaeder, Lang, tafel- oder säulenförmige Kristalle von der Form des Sr-Salzes und damit isomorph. Nilson. Triklin pinakoidal (pseudomonoklin). a : b : c = 0.5722 : 1 : 1.7172. α = 91°12'; β = 90°0'; γ = 90°0'. Dicktafelig nach c{001}, als Randflächen groß o{111}, ω{11̄1}, b{010}, kleiner s{55̄9}, x{2̄29}. (11̄1) : (001) = *74°25'; (111) : 001) = *73°19'; (111) : (1̄11) = *57°0'; (111) : (010) = 61°12'; (11̄1) : (01̄0) = 61°48'; (11̄1) : (111̄) = 66°33'; (111) : (1̄11) = 112°29'; (55̄9) : (001) = (2°58'; (55̄9) : (11̄1) = 71°47'; (2̄29) : (001) = 37°19'; (111) : (2̄29) = 93°47'; (2̄29) : (55̄9) = 50°34'. Spaltbar nach c, o und ω sehr vollkommen. H. Topsöe (*Krystallograf. Undersögelser over en Raekke Dobbelt-Platonitriter, Kopenhagen* 1879; *Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1879**, 1; *Z. Kryst.* **4**, (1880) 480). S. a. Howe bei Nilson (II, 41) und P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 47). — Völlig luftbeständig. Nilson. Verliert, nach dem Trocknen an der Luft, über KOH in der Leere nicht an Gew., Lang, bei 100° die 3 Mol H_2O. Lang; Nilson. Wl. [schwerer l. als in h., Nilson], doch leichter l. als das K-Salz, in k. W.; ll., Lang, sll., Nilson, in h. W.

			Nilson.		Lang.
Ba	137	23.91	24.04	23.86	
Pt	198	34.56	34.33	34.49	
$4NO_2$	184	32.11			
$3H_2O$	54	9.42		9.04	9.29
$BaPt(NO_2)_4,3H_2O$	573	100.00			
$BaCO_3 + Pt$	395	68.93	68.85	68.78	

Gef. 26.72% BaO, 37.54 PtO (ber. 26.73, 37.33). Lang.

D. *Doppelsulfate.* a) *Sulfat von Baryum und dreiwertigem Platin. Baryumplatysulfat.* $BaSO_4,Pt_2(SO_4)_3,8H_2O$. — Darst. wie beim Na-Salz [S. 826]. — Orangefarbige ziemlich große, kristallographisch nicht bestimmbare Kristalle. Verwittert über H_2SO_4 unter Verlust von 4 Mol. H_2O (gef. 6.91 %, ber. 6.83). Aeußerst l. in W. — Gef. 14.53 % BaO, 36.57 Pt, 4.51 O, 30.29 SO_3 (ber. 14.51, 36.90, 4.55, 30.37). M. Blondel (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 122).

b) *Baryumplatinisulfat.* [?] — $BaCl_2$ erzeugt in $Pt(SO_4)_2$-Lsg. einen braunen geschmacklosen Nd., der beim Glühen nur W. abgibt, nicht durch Alkalien zers. wird und unl. in W., sd. HCl oder HNO_3, l. in H_2SO_4 und Königswasser ist. E. Davy. — Mischt man $BaCl_2$ mit H_2PtCl_6 und fügt H_2SO_4 hinzu, so fällt mit dem $BaSO_4$ auch das $Pt^{····}$ quantitativ aus. Berzelius (*Ann. Chim. Phys.* **14**, (1820) 376).

E. *Baryumplatosulfit-Ammoniak.* $BaPt(SO_3)_2,2NH_3$, 1 *bzw.* $3H_2O$. — S. cis- und trans-$BaSO_3,[Pt(NH_3)_2(SO_3)]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 536 u. 527.

II. Platin, Baryum und Halogene. A. *Baryumplatinchloride.* a) *Baryumplatochlorid. Baryumchloroplatinit.* $BaPtCl_4,3H_2O$. — Man sättigt unreines H_2PtCl_4 mit der ber. Menge $BaCO_3$ (eher zu wenig als zu viel), kristallisiert um und preßt ab. Nilson (I, 14; *Nova Acta Upsal.* [3] 9ᵃ, (1877) XV, 26; *J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 271). Läßt man H_2PtCl_4-Lsg., die mit $BaCO_3$ gesättigt ist, freiwillig verdunsten, so krist. zuerst $BaCl_2$ und dann aus der stark konz. Fl. die Verb. J. Lang (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **18**, (1861) 228; *J. B.* **1862**, 230). — Lange, Nilson, schiefe vierseitige, Nilson, Lang, gewöhnlich zugespitzte, seltener abgestumpfte, Nilson, Prismen, von dunklerer Farbe als das K-Salz. Lang. — Luftbeständig. Verliert bei 100° 2 Mol. H_2O (gef. 7.50 %, ber. 6.78, Nilson; gef. 7.09 %, ber. 6.77, Lang), ohne dabei zu zerfallen, Nilson, bei 150° das letzte Mol. (gef. 3.66 %, ber. 3.39). Lang. Sll. in W., Nilson, Lang, doch anscheinend schwerer l. als $BaPtCl_6,6H_2O$. NH_3 gibt grünes $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ [S. 442]. Lang.

			Nilson.	Lang. (Mittel)
Ba	137	25.80	} 39.33	25.68
2Cl	71	13.37		
Pt	198	37.29	37.00	36.90
2Cl	71	13.37		4Cl 27.06
$3H_2O$	54	10.17		10.44
$BaCl_2,PtCl_2,3H_2O$	531	100.00		100.08

b) *Baryumplatinichlorid. Baryumchloroplatinat.* $BaPtCl_6$. α) *Wasserfrei.* — B. aus γ) s. bei diesem. — Strohgelb. Addiert im Eudiometer 6 Mol. NH_3 (gef. 5.870 u. 6.186) und wird grüngelb, behält davon in der Leere 5 Mol. (gef. 4.863 u. 4.992) und nimmt dann in NH_3 von neuem 1 Mol. (gef. 1.109 u. 1.051) auf. W. Peters (*Ber.* **42**, (1909) 4829; *Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 177). — Abs. A. zers. Durch Auswaschen mit ihm werden 94.8 % ungel. $BaCl_2$ erhalten. H. Precht (*Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 515).

β) *Mit 1 Mol.* H_2O. — S. unter γ).

γ) *Mit 6 Mol.* H_2O. — von Bonsdorff (*Pogg.* **17**, (1829) 250) und H. Topsöe (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1868**, 142; *J. B.* **1868**, 273; *Ber. Wien. Akad.* [II] **69**, (1874) 275 [I]; *Arch. phys. nat.* [2] **45**, (1872) 223; *C.-B.* **1873**, 76 [II]) gaben 4 Mol. H_2O an. Doch zeigte S. M. Jörgensen (*ds. Handb.*, *6. Aufl.*, III, 1176), daß nach Abzug der in von Bonsdorff's bzw. Topsöe's Prodd. enthaltenen Mengen $BaCl_2$ [3.79 bzw. (für das von Topsöe gemessene, von Jörgensen analysierte Prod.) 1.36 und (für das von Topsöe (*Privatmitteilung* [III]) bei Jörgensen selbst analysierte Prod.) 2.63 %] die für ein Salz mit 6 Mol.

H_2O ber. Werte erhalten werden. — Man läßt ein Gemisch von H_2PtCl_6 mit überschüssigem $BaCl_2$ freiwillig verdunsten, zieht die Kristalle mit wenig k. W. aus, wobei $BaCl_2$ zurückbleibt, läßt verdunsten und wiederholt Ausziehen und Verdunsten. VON BONSDORFF. Das Prod. enthält stets Beimengungen von $BaCl_2$, da die Verb. sich beim Umkristallisieren teilweise zers. TOPSÖE (III). Beim Eindampfen der Lsg. ber. Mengen der Bestandteile bildet sich die Verb. erst oberhalb 80°. Bei Zimmer-Temp. krist. $BaCl_2$ aus. P. ROHLAND (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 415 [I]; **16**, (1898) 306). — Hellgelb, BERZELIUS, gelb. ROHLAND. Pomeranzengelbe rhombische Säulen mit Winkeln von 107° und 73°. VON BONSDORFF. Orangefarbige Prismen. PETERS. Das Verhalten im polarisierten Lichte zeigt die Homogenität der Kristalle. LÜDECKE bei ROHLAND (I). Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.9645 : 1 : 1.4949. β = 102° 15′. Tafeln nach c{001}, am Rande hauptsächlich a{100}, dann o{11$\bar{1}$}, q{011}, selten s{102}. (100) : (001) = *77° 45′; (102) : (001) = 33° 3′; (011) : (100) = 83° 7′; (11$\bar{1}$) : (100) = *52° 53′; ($\bar{1}$11) : (001) = *72° 19′; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 82° 49′; (011) : (001) = 55° 36½′. Sehr vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen b{010}; erste Mittellinie um etwa 45° gegen die c-Achse geneigt. TOPSÖE (I). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, *Leipzig* **1906**, I, 556). D. 2.868, Mol.-Vol. 216.0. TOPSÖE (II). — Luftbeständig. Verwittert bei 70° [unter Verlust von 5 Mol. H_2O, JÖRGENSEN] zu einem undurchsichtigen Pulver, das erst bei stärkerer Hitze [im trocknen Luftstrom schon unter 100°, JÖRGENSEN] den Rest des H_2O verliert. VON BONSDORFF. Gibt das gesamte H_2O bei 150° bis 160° ab. PETERS. Beim Glühen hinterbleibt Pt und $BaCl_2$. VON BONSDORFF. — Zers. sich beim Umkristallisieren aus W. teilweise. TOPSÖE (III). Unl. in Ae. Methyl- und Aethylalkohol zers. in die Bestandteile. Nach der Zers. bleibt das $PtCl_4$ in beiden Alkoholen, das $BaCl_2$ aber nur im Methylalkohol völlig gel. ROHLAND (I, 416).

			VON BONSDORFF.	TOPSÖE.	JÖRGENSEN.
$BaCl_2$	208	31.71	31.52	31.80	31.72
Pt	198	30.18	30.01	30.28	30.20
4Cl	142	21.65			
$5H_2O$	90	13.72	14.51		13.87
H_2O	18	2.74			2.79
$BaCl_2,PtCl_4,6H_2O$	656	100.00			

δ) *Mit 8 Mol. H_2O.* — 1. Man läßt H_2PtCl_6 auf BaO wirken, filtriert, engt auf dem Wasserbade ein, fällt mit abs. A., filtriert, wäscht und krist. aus W. um. W. KWASNIK (*Arch. Pharm.* **229**, (1891) 579). — 2. Aus Lsgg. mit überschüssigem $BaCl_2$ durch freiwilliges Verdunsten neben konz. H_2SO_4. PRECHT. — Hellorangefarbig. KWASNIK. Gut ausgebildete Kristalle. Zerfällt in wss. Lsg. teilweise, fast völlig beim Kochen mit abs. A. in sich lösendes $PtCl_4$ und ungel. $BaCl_2$. PRECHT. — Gef. 28.73 % Pt (ber. 28.24). KWASNIK.

B. *Baryumplatinoxychloride.* a) *Von fraglicher Zusammensetzung.* — Die Lsg. von Pt in Königswasser verhält sich gegen BaO im Dunkeln und im Licht wie gegen CaO und liefert eine der HERSCHEL'schen ganz ähnliche Verb. FR. WEISS u. FR. DÖBEREINER (*Ann.* **14**, (1835) 17, 251). Der durch überschüssiges $Ba(OH)_2$ in H_2PtCl_6 beim Kochen erzeugte Nd. enthält 33.18 bis 34.26 % BaO, 42.71 bis 43.68 Pt, 4.75 bis 6.44 Cl und 10.92 bis 11.58 H_2O, E. JOHANNSEN (*Ann.* **155**, (1870) 204), also, mit Ausnahme des Cl, fast dieselben Mengen, wie sie TOPSÖE für $BaPtO_3$, 4 (bzw. 3) H_2O angibt (S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, *6. Aufl.*, III, 1175). Bei überschüssigem H_2PtCl_6 sind in ihm 27.28 % BaO, 48.64 Pt, 9.15 Cl, 9.05 H_2O. JOHANNSEN. In einem ähnlich dargestellten Prod. fand TOPSÖE im Mittel 28.34 % BaO, 49.1 Pt, 2.43 bei 100° entweichendes H_2O. JÖRGENSEN.

b) $BaPt(OH)_5Cl,xH_2O$. *Baryummonochlorplatinat.* α) *Mit ¼ Mol. H_2O.* — Diese Formel gibt A. MIOLATI (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 253) der Verb. nach der von ihrem Entdecker JOHANNSEN festgestellten Zus. $Ba_4Pt_4O_{10}Cl_4,11H_2O$. — Aus überschüssigem wss. $Ba(OH)_2$ und H_2PtCl_6 im Sonnenlicht [a] oder, aber weit langsamer,

im diffusen Tageslicht [b]. — Rein gelber Nd. [a] oder größtenteils harte an den Gefäßwänden haftende Kristallwarzen [b]. JOHANNSEN.

	Berechnet	JOHANNSEN. Gefunden (Mittel) (a)	(b)
BaO	33.27	33.07	34.11
Pt	43.03	43.05	42.50
Cl	7.71	7.47	7.63
H_2O	10.76	11.01	10.68

β) Mit 1 Mol. H_2O. — Darst. wie bei der Ca-Verb. A. MIOLATI mit I. BELLUCCI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **11**, (1902) II, 247; *Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) I, 140; *Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 260).

	Berechnet	MIOLATI mit BELLUCCI. Gefunden			
Ba	29.19		29.10	29.68	
Pt	41.39	41.20	41.44	41.28	
Cl	7.53	7.37	7.52	7.50	
H_2O	3.83				3.26

c) $Ba_5Pt_5O_{12}Cl_6,13H_2O$. — Aus H_2PtCl_6 und einer zur quantitativen Abscheidung des Pt nicht genügenden Menge $Ba(OH)_2$. — Dunkelgelbe Flocken [α] oder Kristalle [β]. JOHANNSEN.

	Berechnet	JOHANNSEN. Gefunden (Mittel) (α)	(β)
BaO	33.07		33.45
Pt	42.85	42.70	42.43
Cl	9.19	8.93	9.05
H_2O	10.11	10.00	10.68

d) $BaPt(OH)Cl_5,4H_2O$. *Baryumpentachlorplatinat.* — Man neutralisiert konz. Pentachlorplatinsäure-Lsg. durch eine gesättigte $Ba(OH)_2$-Lsg. genau (mit Hilfe von Phenolphtalein), stellt einige Tage in den Exsikkator und trocknet zwischen Fließpapier. — Orangegelbe lange Prismen. A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 9, (1900) II, 97; *Gazz. chim. ital.* **30**, (1900) II, 573; *Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 216).

	Berechnet	MIOLATI u. BELLUCCI. Gefunden			
Ba	22.96			22.6	
Pt	32.55	32.1	32.3	32.2	
Cl	29.61		29.7		
H_2O	12.04				12.4

C. *Baryumplatinchloride mit Ammoniak.* a) *Baryumchloroplatinit-Ammoniak.* $BaPtCl_4,4NH_3$. — S. die Verb. $[Pt(NH_3)_4]BaCl_4$ auf S. 440, ferner unter II, A, a) auf S. 840.

b) *Baryumchloroplatinat-Ammoniake.* $BaPtCl_6$, 5 *bzw.* $6NH_3$. — S. unter II, A, b) auf S. 840.

D. *Ammoniumbaryumplatosulfitchlorid.* $(NH_4)_6Ba_2Pt_3(SO_3)_3Cl_{10},3H_2O$. — K. BIRNBAUM (*Ann.* 159, 118; *J. B.* **1871**, 348) gibt die Formel $6NH_4Cl,BaCl_2$.Cl.Pt.SO_3.Ba.SO_3.Pt.SO_3.Pt.Cl,$3H_2O$, S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, *6. Aufl.*, III, 1178) die Formel $6NH_4Cl$, Ba[Pt.SO_3.Cl]$_2$,Ba.SO_3.Pt.Cl,$3H_2O$. — Neutralisiert man $2NH_4Cl,Pt(HSO_3)Cl$ mit $Ba(OH)_2$, so entsteht ein beim Mischen der Fl. größtenteils wieder verschwindender Nd. Die neutrale Lsg. scheidet beim langsamen Verdunsten allmählich $BaSO_3$ ab, das jedoch auch Pt und $BaSO_4$ enthält. Zuletzt entsteht die Verb., die über H_2SO_4 getrocknet wird. — Rotgelbe zu Warzen vereinigte kleine Blättchen. Bei 100° wasserfrei. BIRNBAUM.

			Birnbaum.	
$6NH_4$	108	6.64		
2Ba	274	16.86	16.67	16.65
3Pt	594	36.56	36.2	36.1
$3SO_3$	240	14.77		14.9
10Cl	355	21.85		21.2
$3H_2O$	54	3.32	3.8	3.9
$(NH_4)_6Ba_2Pt_3(SO_3)_3Cl_{10},3H_2O$	1625	100.00		

E. *Baryumplatinibromid. Baryumbromoplatinat.* $BaPtBr_6,10H_2O$. — Man neutralisiert H_2PtBr_6 mit $BaCO_3$ und verdunstet über H_2SO_4. H. Topsöe (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1868**, 130; *J. B.* **1868**, 275 [I]). — Rote Säulen. Von Bonsdorff (*Pogg.* **19**, (1830) 343). Rotbraune, wahrscheinlich monokline Tafeln. Topsöe (I). D. 3.713, Mol.-Vol. 267.8. H. Topsöe (*Arch. phys. nat.* [2] **45**, 223; *C.-B.* **1873**, 77). An trockner Luft beständig, Von Bonsdorff, Topsöe (I), an feuchter zerfließlich. Bei 120° wasserfrei. Topsöe (I).

			Topsöe (Mittel).
Ba	137	13.77	13.81
Pt	198	19.90	19.98
6Br	480	48.24	48.37
$10H_2O$	180	18.09	17.83
$BaPtBr_6,10H_2O$	995	100.00	99.99

F. *Baryumtetrabromplatinat.* $BaPt(OH)_2Br_4$.(?) — Konnte weder bei Einw. von $Ba(OH)_2$ noch von $BaCO_3$ auf wss. $PtBr_4$-Lsg. erhalten werden. [Vgl. jedoch die entsprechenden Salze des Tl, Ag und Hg.] A. Miolati u. I. Bellucci (*Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 228).

G. *Baryumplatinijodid. Baryumjodoplatinat.* — Dem Na-Salz [S. 831] ähnlich; etwas weniger zerfließlich. Lassaigne.

H. *Baryumplatonitritjodid.* $BaPt(NO_2)_2J_2,4H_2O$. — Darst. wie beim Ca-Salz. L. F. Nilson (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **34**, (1877) V, 3; *Ber.* **10**, (1877) 930; *Nova Acta Upsal.* [3] **10**, (1879) XVI, 17 [III]; *J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 187). — Bernsteingelbe glänzende Säulen. Nilson. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.8456 : 1 : 0.5435. $\beta = 112°4^1/_2'$. Tafelig nach einem Flächenpaar von m{110}; b{010}, r{101}, o{12$\bar{1}$}, q{011}, x{34$\bar{1}$}, selten a{100}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *76°10'; (12$\bar{1}$) : (1$\bar{2}\bar{1}$) = *92°30'; (12$\bar{1}$) : (110) = *53°24'; (101) : (110) = 54°24'; (011) : (0$\bar{1}$1) = 53°28'; (011) : (101) = 36°22'; (011) : (110) = 57°12'; (12$\bar{1}$) : (100) = 78°58'; (34$\bar{1}$) : (110) = 24°26'. Unvollkommen spaltbar nach m. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu {010}. Erste Mittellinie Symmetrieachse. 2E = etwa 75°. Schwingungen auf b parallel der zweiten Mittellinie (96° im stumpfen Winkel β gegen die c-Achse) heller und grünlicher als die der ersten. P. Groth mit Howe (bei Nilson (III, 41); auch *Z. Kryst.* 4, (1880) 497). S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 48). — Luftbeständig. Gibt bei 100° 1 Mol. H_2O ab und wird orangegelb. Sll. in W. zu rein bernsteingelber, auf dem Wasserbad orangegelb, beim Erkalten wieder bernsteingelb werdender Lsg. Nilson.

				Nilson.	
Ba	137	18.19		17.69	
Pt	198	26.30		26.06	
N_2O_4	92	12.22			
2J	254	33.73			53.84
H_2O	18	2.39			
$3H_2O$	54	7.17	7.15	7.20	
$BaPt(NO_2)_2J_2,4H_2O$	753	100.00			
$BaSO_4 + Pt$	431	57.24	56.56		

III. Platin, Baryum und Kohlenstoff. A. *Baryumplatooxalat.* $BaPt(C_2O_4)_2, xH_2O$. a) *Helle Modifikation. Mit 2 Mol. H_2O.* — Aus hellem $Na_2Pt(C_2O_4H)_2, 5H_2O$ und $Ba(NO_3)_2$. — Orangerote mkr. bei 100° beständige Kristalle. H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **42**, (1885) X, 33).

b) *Dunkle Modifikation. Mit 3 Mol. H_2O.* — Aus dunklem $Na_2Pt(C_2O_4)_2, 4H_2O$ und $Ba(NO_3)_2$. — Dunkelgrüner bis grünbrauner amorpher Nd., der bei 100° nicht an Gew. verliert. SÖDERBAUM (*a. a. O.*, 32).

a)	Berechnet	SÖDERBAUM. Gefunden	b)	Berechnet	SÖDERBAUM. Gefunden
Ba	25.18	24.95	Ba	24.38	24.53
Pt	35.84	35.60	Pt	34.69	34.44

B. *Baryumplatocyanide.* a) $BaPt(CN)_4$. *Baryumcyanoplatinit.* α) *Wasserfrei.* — B., Farbe und Fluoreszenz s. unter γ). — Addiert im Eudiometer schnell 4 + 2 Mol. NH_3 (gef. bei 19° 3.893, bei 0° im ganzen 6.070 bzw. bei 15.5° 4.149, bei —13° im ganzen 6.123), wobei es weiß wird, behält in der Leere 1 Mol. (gef. 1.071 bzw. 1.085) unter Hellgelbfärbung und nimmt dann wieder 3 + 2 Mol. (gef. bei 16° 2.958 bzw. 2.896, bei —13° im ganzen 5.098) auf. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 170 [I]). Addiert schnell, indem es sich orange färbt, 3.908 bzw. 4.201 Mol. CH_3NH_2; von $(CH_3)_2NH$ 3.999 Mol. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* **89**, (1914) 197, 203). — Gef. 31.25% Ba, 44.70 Pt (ber. 31.30 44.98). QUADRAT.

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — S. unter γ).

γ) *Mit 4 Mol. H_2O.* — [S. a. b).] — 1. Man elektrolysiert [Apparatur im Original] 750 ccm reine $Ba(CN)_2$-Lsg. (dargestellt durch Lösen von $Ba(OH)_2$ in HCN) zwischen Platinelektroden (5 × 10 × 0.1 cm) mit Wechselstrom (20 Amp. bei etwa 5 Volt), kühlt, wenn die Fl. etwa 50° w. geworden ist, durch ein äußeres Gefäß mit W., unterbricht nach 8 Stunden und läßt abkühlen (Ausbeute etwa 100 g Salz, bei 24 stündiger Elektrolyse ist die Stromausbeute viel kleiner: 150 g Salz), verd. den Inhalt des Apparats mit dem Waschwasser zusammen in einem großen Gefäß auf 2 l, erwärmt auf dem Wasserbade, leitet CO_2 hindurch, filtriert, wäscht den Nd. mehrmals mit sd. W., dampft die Gesamtmenge der filtrierten Fl. auf etwa ½ l ein und läßt abkühlen. Die Verb. scheidet sich fast völlig ab. Aus dem zur Trockne verdampften Rückstand der Mutterlauge zieht man das $BaPt(CN)_4$ durch Methylalkohol aus. Die Lsg. gibt durch Eindampfen eine neue Menge Salz. [Zur Darst. von großen Mengen vgl. das Original.] A. BROCHET u. J. PETIT (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1097; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 741, 1265; *Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 923). — 2. Durch Auflösen von PtS_2 in einer Lsg. von $Ba(CN)_2$ [wie bei der Darst. von $K_2Pt(CN)_4, 3H_2O$ (S. 794)]. A. SCHERTEL (*Ber.* **29**, (1896) 205). — 3. Man reibt 2 T. $PtCl_2$ mit 3 T. $BaCO_3$ und W. zu einem innigen Gemenge, fügt etwa 10 T. W. zu, leitet HCN ein, bis kein CO_2 mehr entweicht, filtriert durch einen Heißwassertrichter, läßt erkalten und krist. viermal um. Aus der Mutterlauge erhält man bei weiterem Eindampfen zunächst noch Kristalle der Verb., dann $BaCl_2$. P. WESELSKY (*Ber. Wien. Akad.* [II] **20**, (1856) 283; *J. prakt. Chem.* **69**, (1856) 277). — 4. Man fügt zur Lsg. von 20 g Pt enthaltendem H_2PtCl_6 in 500 ccm W. 250 g $Ba(OH)_2$ in 1 l w. W., leitet unter Erwärmen SO_2 ein, bis deutliche saure Rk. eingetreten ist, läßt über Nacht stehen, macht durch $Ba(OH)_2$ alkal. (ist die über dem gebildeten Nd. stehende Fl. gelb statt farblos, so muß wieder SO_2 und $Ba(OH)_2$ zugegeben werden), filtriert, wäscht aus, digeriert mit $Ba(CN)_2$-Lsg. (dargestellt durch Lösen von 90 g $Ba(OH)_2$ in 1 l W. und Zusetzen von 9 g in W. gel. KCN), erhitzt 1 Stde. auf dem Wasserbad, leitet unter Fortsetzung des Erhitzens CO_2 ein, läßt abkühlen, filtriert, dampft ein und läßt abkühlen. Die Mutterlauge

gibt noch Kristalle. Ausbeute 49 bis 50 g. P. BERGSÖE (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 319). — 5. Man gibt (besser als nach (4)) die ber. Menge $Ba(OH)_2$ und HCN zu einer Lsg. von H_2PtCl_6, leitet unter Erwärmen SO_2 ein, bis die Fl. farblos ist, filtriert und dampft ein. BERGSÖE. — 6. Man kocht $Pt(CN)_2$ mit $Ba(CN)_2$-Lsg. C. A. MARTIUS (*Ueber die Cyanverbb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen* **1860**, 47). — 7. Man sättigt $H_2Pt(CN)_4$ mit $BaCO_3$. A. SCHAFAŘIK (*Ber. Wien. Akad.* [II] **17**, (1855) 57; *J. prakt. Chem.* **66**, (1855) 398). — 8. Man vermischt eine kalt gesättigte Lsg. von 100 T. $K_2Pt(CN)_4$ vorsichtig mit 23 T. konz. H_2SO_4 und dann mit der zehnfachen Menge von 80%ig. A. und etwas Ae., filtriert nach einigen Stunden vom K_2SO_4 ab, dampft das Filtrat auf den dritten Teil ein, vermischt mit W. und sättigt sd. mit $BaCO_3$. SCHAFAŘIK. — 9. Man kocht $CuPt(CN)_4$ mit $Ba(OH)_2$, filtriert vom CuO ab, fällt $Ba(OH)_2$ durch CO_2, filtriert und dampft ab. B. QUADRAT (*Ber. Wien. Akad.* [II] **3**, (1849) 10; *Ann.* **70**, (1849) 304).

Hellgelb. PETERS (I). Citronengelbe Prismen mit dunkellasurblauer Oberflächenfarbe. SCHAFAŘIK. Tief citronengelbe durchsichtige, auf den Prismenflächen violettblau schillernde, in der Achsenrichtung mit hell gelbgrüner Farbe durchsichtige sechsseitige hemiprismatische Prismen. QUADRAT. Gelbe Körperfarbe, lasurblaue Oberflächenfarbe. HAIDINGER (*Naturw. Abhandl.* **1847**, I, 114). Bei gleichen kristallographischen [s. die Angaben von LEWIS im Original] Eigenschaften ist die eine Modifikation goldgelb [α], die andere glänzend grün [β]. Die erstere scheidet sich aus schwach sauren Lsgg., die zweite aus etwas $Ba(OH)_2$ oder $Ba(CN)_2$ enthaltenden ab. Beide lassen sich in einander umwandeln. L. A. LEVY (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **14**, 378; *C.-B.* **1908**, I, 1382; *Proc. Chem. Soc.* **24**, (1908) 178; *J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 1447 [III]). Monoklin prismatisch. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 405). a : b : c = 0.86928 : 1 : 0.47928. $\beta = 103°54'$. H. BAUMHAUER (*Z. Kryst.* **43**, (1907) 364 [I]; **44**, (1908) 38 [II]). a : b : c = 0.8698 : 1 : 0.4794. A. POCHETTINO (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **14**, (1905) I, 508), = 0.8677 : 1 : 0.4788; $\beta = 103°42'$. MURMANN u. ROTTER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **34**, (1859) 184). [Nach GROTH.] Außer den von älteren Forschern beobachteten Formen b{010}, m{110}, a{100}, q{011} noch r{11$\bar{2}$}, t{40.44.$\bar{55}$}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *80° 19', (011) : (0$\bar{1}$1) = *49° 54', (011) : (110) = *63° 59½', (011) : ($\bar{1}$10) = 83° 58¼', (011) : (100) = 77° 25', (011) : ($\bar{1}$12) = 18° 56¼', ($\bar{1}$12) : ($\bar{1}$00) = 88° 1', ($\bar{1}$12) : (010) = 76° 36', ($\bar{1}$12) : ($\bar{1}\bar{1}$2) = 27° 9½', ($\bar{1}$12) : ($\bar{1}$10) = 79° 45⅓', ($\bar{1}\bar{1}$2) : ($\bar{1}$10) = 82° 55', ($\bar{40}$.44.55) : ($\bar{1}$00) = 81° 9', ($\bar{40}$.44.55) : (010) = 69° 15¾', ($\bar{40}$.44.55) : ($\bar{1}$10) = 69° 44½'. BAUMHAUER (I). Aeltere kristallographische Angaben bei MURMANN u. ROTTER; J. SCHABUS (*Ber. Wien. Akad.* **4**, (1850) 569); MARTIUS. Die Daten von SÉNARMONT bei A. DESCLOIZEAUX (*Ann. Min.* [5] **11**, (1857) 324) und von DESCLOIZEAUX s. bei b). Positive Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen b; die erste Mittellinie bildet mit der c-Achse im spitzen Winkel β 1° 20'. 2 E = 35° 13' Rot, 31° 16' Gelb, 27° 16' Grün. Gelbe Körperfarbe, am tiefsten für Schwingungen parallel der ersten Mittellinie. Oberflächenfarbe auf m blau und violett. MURMANN u. ROTTER. Ausführliche Unters. der Brechungsexponenten bei BAUMHAUER (II). Optisches auch bei HAIDINGER (*a. a. O.*, 145); SCHABUS; W. KÖNIG (*Wied. Ann.* **19**, (1883) 495). Spektroskopische Unters. des grünen und gelben bei L. A. LEVY (III, 1460). — D. 3.054, SCHABUS, der gelben Form 2.076, der grünen 2.085. LEVY.

Auf q hell smaragdgrüne Fluoreszenz. MURMANN u. ROTTER. Fluoresziert grüngelb. Drei verschiedene Proben zeigten, wahrscheinlich wegen verschiedenen Wassergehalts, verschiedene Fluoreszenzspektren. E. HAGENBACH (*Pogg.* **146**, (1872) 402 [I]). Nach *Pogg. Jubelbd.* **1874**, 311 [II] war eine der untersuchten Proben $Na_2Pt(CN)_4$. Das gelbe fluoresziert sehr schwach, das grüne stark. LEVY. Zeigt im Spektrum keine Unterbrechung der Lichtintensität. Die Fluoreszenz beginnt schwach bei 349 (78) und wird deutlich bei 391 (85), Maximum bei 749 (147), Ende bei 1210 (228). Wird beim Erwärmen mehr rotgelb und zeigt stärkere Fluoreszenz von goldgelber Farbe. Sie beginnt bei 292 (68) mit rotgelber Tönung,

hat ihr Maximum bei 499 (103) und ihr Ende bei 1063 (202). Das Spektrum des entwässerten Salzes hat zwei durch ein schwach ausgeprägtes Minimum getrennte Maxima. Zeigt beim Lichte der GEISSLER'schen U-Röhre vor und nach dem Erwärmen eine starke Fluoreszenz. Die klare Lsg. fluoresziert nicht. Eine andere Probe fluoreszierte schwächer als die eben beschriebene und zeigte in Grenzen und Maximum auch Unterschiede. [Weitere Einzelheiten, so Angabe der Fluoreszenzspektren, s. im Original.] HAGENBACH (I). Hellgelbes fluoresziert stärker und auch im Spektrum etwas früher als braungelbes. Das Fluoreszenzspektrum hat zwei durch ein Minimum getrennte Maxima, deren zweites bedeutend stärker ist. Beim Erwärmen erhält man zuerst eine orangegelbe und dann eine sehr starke goldgelbe Fluoreszenz. Die Maxima des Fluoreszenzspektrums des entwässerten Salzes liegen ziemlich gleich wie beim wasserhaltigen Salze. Doch sind bei der orangegelben Fluoreszenz beide Maxima ziemlich gleich stark; bei der goldgelben ist das erste bedeutend stärker. HAGENBACH (II). Lichtstrahlen der Wellenlängen 0.000462, 0.000446 und 0.000430 mm bringen grüne Fluoreszenz hervor, während solche von 0.000454, 0.000438 und 0.000420 mm keine Fluoreszenz bewirken. Eine ununterbrochene grüne Fluoreszenz beginnt erst mit etwa 0.000410 mm. J. MÜLLER (*Pogg.* **104**, (1858) 649). Die Fluoreszenz wurde auch untersucht von W. J. GRAILICH (*Kryst.-opt. Unterss., Wien u. Olmütz* **1858**, 104); KÖNIG (*Wied. Ann.* **19**, (1883) 491); RAMMELSBERG bei GROTH. Gibt unter dem Einfluß von Ra-Strahlen oder Röntgenstrahlen sogleich nach Entfernung des Ra sehr lebhaft grüne deutlich polarisierte Lumineszenz. Auch violette Strahlen erzeugen Fluoreszenz mit merklicher Polarisation. POCHETTINO. Fluoresziert schwach unter dem Einfluß von Ra. Zur Erteilung der für Schirme notwendigen Fluoreszenz krist. man aus Cyanid-Lsgg., z. B. $Ba(CN)_2$-Lsg., wobei man durch Störung der Kristallisation kleine grüne Kristalle mit starker Fluoreszenz erhält, die sie beim Umkristallisieren beibehalten. BROCHET u. PETIT. Die Stärke der durch Ra erzeugten Phosphoreszenz beträgt (die von Kaliumuranylsulfat bei unmittelbarer Bestrahlung erzeugte = 1.00 gesetzt) bei unmittelbarer Bestrahlung 1.99, bei durch schwarzes Papier abgeschwächter 0.05. Doch schwankt die Stärke mit der Dicke der Schicht. (Im vorliegenden Fall bezogen auf einen sog. phosphoreszierenden Schirm.) H. BECQUEREL (*Compt. rend.* **129**, (1899) 912; *C.-B.* **1900** I, 162). Wird bei ständiger Einw. von Ra braun oder rot und verliert seine Leuchtkraft. [Näheres im Original.] G. T. BEILBY (*Proc. Roy. Soc.* **74**, 506; *C.-B.* **1905** II, 9). Die Lumineszenz nimmt bei einem Bombardement von 5×10^7 α-Teilchen auf 1 qcm und 1 Sekunde in 8 Minuten auf ihren halben Wert ab. Die Kristalle der Verb. bekommen unter der Wrkg. der α-Teilchen eine rotbraune Farbe, werden aber beim Erwärmen unter gleichzeitiger Erneuerung der Phosphoreszenzfähigkeit wieder gelb. [Einw. von β-Strahlen siehe im Original.] E. MARSDEN (*Proc. Roy. Soc.* [A] **83**, 548; *C.-B.* **1910** II, 130). Ein gewöhnlicher $BaPt(CN)_4$-Schirm wird nur durch die β-Strahlung des Poloniums, nicht durch dessen α-Strahlung erregt. F. GIESEL (*Ber.* **36**, (1903) 729). Zur Beobachtung scintillierender durch β-Strahlen hervorgerufener Fluoreszenz ist $BaPt(CN)_4$ am geeignetsten. E. REGNER (*Ber. d. physik. Ges.* **6**, 351; *C.-B.* **1908** II, 8). Ueber die Leuchtkraft s. a. BANNOW (*Phot. Wochenbl.* **1896**, 94; *Jahrb. Phot.* **11**, (1897) 94).

Die grüne Form ist die stabilere; sie läßt sich wiederholt aus reinem W. umkristallisieren, ohne in die gelbe überzugehen. LEVY. — Bei 140° orangefarbig mit einem Stich ins Braune, dann grünlich, zuletzt weiß. QUADRAT. Wird bei 100° dunkelgelb unter Verlust von 2 Mol. H_2O (gef. 7.32, 7.36 u. 7.17 %), bei 150° wasserfrei und weiß. SCHAFAŘIK. Die Verb. mit nur noch 2 Mol. H_2O ist ziegelrot und fluoresziert nicht; die wasserfreie ist weiß und fluoresziert schwach. LEVY (III, 1458). Gibt die 4 Mol. H_2O bei 210° ab und ist dann schwach grün. PETERS (I). Ueber die [auf der Aufnahme und Abgabe von H_2O beruhenden] Färbungen der auf Papier aufgetragenen Verb. beim Erwärmen s. J. SCHORAS (*Ber.* **3**, (1870) 13). — L. in h. W. besser als in kaltem. QUADRAT. Sll. in sd., nur in 33 T. k. Wasser. SCHAFAŘIK. — Nach Diffusionsverss. befindet sich die Verb. in wss. Lsg. als Doppelsalz.

Fr. Rüdorff (*Ber.* 21, (1888) 3048). Wasserfreies Scandiumsulfat (1 T.) gibt mit der Lsg. (4 T.) nach dem Filtrieren, Einengen auf dem Wasserbad und tagelangem Stehen im Exsikkator $Sc_2[Pt(CN)_4]_3$,18 bzw. 21 H_2O [*ds. Handb.*, VI]. N. A. Orlow (*Chem. Ztg.* 36, (1912) 1407).

		nach	Brochet u. Petit. (1, α)	(1, β)	(1, γ)	(1, δ)	Quadrat. (9)
Ba	138	26.95	27.1	26.9	26.9	27.1	
Pt	198	38.67		38.1	39.1		
4CN	104	20.32					
$4H_2O$	72	14.06					15.3
$BaPt(CN)_4,4H_2O$	512	100.00					

	Schafařik. nach (7)			(9)		Levy. Gefunden	(α)			(β)	
Ba		26.78	26.24			26.9	26.8	26.9	27	26.8	26.9
Pt		38.68	37.84	37.84							
H_2O	14.33	14.23	14.62	14.36	14.41						

(1, α) erstes fluoreszierendes, (1, β) umkristallisiertes fluoreszierendes, (1, γ) nicht fluoreszierendes, (1, δ) fluoreszierendes Handels-Prod. Brochet u. Petit.

b) $Ba_6Pt_5(CN)_{22},22H_2O$. [?] — Die Verb. ist dieselbe wie a). Schafařik; A. Brochet u. J. Petit (*Z. Elektrochem.* 10, (1904) 924). — Man kocht $CuPt(CN)_4$ mit $Ba(OH)_2$ und W., filtriert vom CuO ab, fällt durch Einleiten von CO_2 und folgendes Erwärmen das überschüssige $Ba(OH)_2$, filtriert, verdampft und trocknet an der Luft. B. Quadrat (*Ann.* 63, (1847) 172). — Blaßgelbe große luftbeständige Kristalle, Quadrat, die an den Seitenflächen des Prismas ein herrliches Blau zurückwerfen und in einer bestimmten Richtung gegen das Licht von einem sehr schönen reichen zeisiggrünen Schimmer erfüllt sind. Quadrat; W. Haidinger (*Haidingers Ber.* 1847, II, 98; *Haidingers naturw. Abhandl.* 1847, I, 143; *Pogg.* 70, (1847) 575; 71, (1847) 326). Rhombisches Prisma von 100° und 80°, begrenzt durch schiefe, nicht parallel stehende und senkrecht gestreifte Flächen. Haidinger (*a. a. O.*); auch bei Quadrat. Schiefes rhomboidales Prisma von 99°42'. Ebene der optischen Achsen parallel g^1; Bisectrix ungefähr parallel der vertikalen Kante m m. Sehr starke Dispersion der Achsen. Sénarmont bei A. Descloizeaux (*Ann. Min.* [5] 11, (1857) 324. 2E = 35°13' Rot, 31°16' Gelb, 27°16' Grün. [Weitere Angaben im Original.] Descloizeaux (*Ann. Min.* [5] 14, (1858) 393). Verliert bei 100° 12 Mol. H_2O (gef. 14.72, ber. 14.82%). Wird beim Erhitzen weiß, dann bräunlich. L. in 33 T. W. von 16°, ll. in sd. Krist. beim Erkalten der wss. Lsg. wieder aus. — Gef. 34.5% Ba, 41.1 Pt, 24.4 CN (ber. 34.5, 41.4, 24.1). Quadrat.

C. *Barymplatocyanid mit Ammoniak bzw. mit Methylaminen.*
a) $BaPt(CN)_4$, 1,5 *bzw.* $6NH_3$. — S. unter B, a) [S. 844].

b) $BaPt(CN)_4,4CH_3NH_2$ *und* $BaPt(CN)_4,4(CH_3)_2NH$. — S. unter B, a) [S. 844].

D. *Barymplatonitritoxalat.* $BaPt(NO_2)_2(C_2O_4),5H_2O$. — Man löst 70 g reines $K_2Pt(NO_2)_2(C_2O_4),H_2O$ in etwa 1 l sd. W., verd. mit k. W. auf 5 l, gießt nach dem völligen Erkalten langsam und unter ständigem Schütteln 150 ccm k. $BaCl_2$-Lsg. mit 1 Mol. in 1 l zu, läßt einige Stunden stehen, trennt von der Mutterlauge (nicht zu spät, weil sich sonst Baryumoxalat bildet) durch Dekantieren, saugt ab, löst möglichst schnell in etwa 1 l sd. W., filtriert, läßt erkalten, sammelt schnell, saugt ab und preßt zwischen Filtrierpapier. Ausbeute 62 g (ber. 90). — Goldgelbe Kristalle, u. Mk. gewöhnlich ein sehr längliches Parallelogramm mit einem spitzen Winkel von etwa 68°. Wirkt auf das polarisierte Licht; Auslöschungsschiefe parallel einer der Seiten des Par-

allelogramms. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.7735 : 1 : 0.8345. β = 104° 59′. Kurze Prismen von m{110}, b{010} mit c{001} und o{11$\bar{2}$} sehr klein. (110) : (010) = *53° 14′; (110) : (001) = *78° 3′; ($\bar{1}$12) : (001) = 37° 26′; ($\bar{1}$12) : (010) = *68° 10′. Dichroïsmus auf b: Schwingung nahezu parallel der c-Achse gelborange, senkrecht dazu grünlichgelb. H. DUFET (*Bull. soc. franç. minér.* 25, (1902) 125). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.* 1910, III, 187). — Luftbeständig. Wird bei 10tägigem Erhitzen auf 110° bis 120° nicht völlig entwässert; bei 200° dagegen in einigen Stunden. Nach den Erscheinungen bei der Entwässerung (ausgesprochener Farbenwechsel) gibt es wahrscheinlich zwei Hydrate. [Näheres im Original.] Zers. sich bei 275° plötzlich, indem es völlig schwarz wird, zu Pt, BaC_2O_4 und NO_2. L. im 10fachen Gew. sd., 40fachen k. W. Die Lsg. zers. sich in der Kälte langsam. beim Sieden sehr schnell unter B. eines Nd. von Baryumoxalathydrat. Dieser Nd. ist bei Ggw. eines Chlorids von einem Platodichloronitrit begleitet. Die Zers. wird durch Ggw. eines Ueberschusses von $BaCl_2$ oder KCl erleichtert, eines Ueberschusses von $K_2Pt(NO_2)_2C_2O_4$ erschwert. Im letzteren Falle erhält man ein gemischtes K-Ba-Salz. M. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] 25, (1901) 160, 159).

			VÈZES.				
Ba	137.4	22.81	22.73	22.42		22.11	
Pt	194.8	32.34	32.32		32.38	32.38	
2N	28.1	4.67					
2C	24.0	3.98					
8O	128.0	21.24					
$5H_2O$	90.1	14.96	14.62	15.07		14.77	
$BaPt(NO_2)_2(C_2O_4),5H_2O$	602.4	100.00					
$3H_2O$	54.1	8.98	9.16			9.20	
$BaC_2O_4 + Pt$	420.2	69.76		68.58			68.71
$BaCO_3 + Pt$	392.2	65.11	65.05	64.43		64.91	65.33
$BaSO_4 + Pt$	428.3	71.10					71.30

E. *Baryumplatinirhodanid.* $BaPt(SCN)_6$. a) *Allein.* — Man verdampft die Lsg. von 9 T. $K_2Pt(SCN)_6$ und 4 T. $BaCl_2$ bei mäßiger Wärme zur Trockne und behandelt den Rückstand mit h. Alkohol. G. B. BUCKTON (*Chem. Soc. Quart. J.* 7, (1854) 22; *J. prakt. Chem.* 64, (1855) 69). — Tief rote abgeplattete Prismen oder breite Blätter. BUCKTON. Rhombisch. b : c = 1 : 1.2108. Dünne Täfelchen von c{001} mit undeutlich ausgebildeten Randflächen; meßbar allein (011) : (001) = *50° 27′. Ebene der optischen Achsen ist b{010}; sehr großer Achsenwinkel. GRAILICH (*Krystallogr.-opt. Unterss., Wien u. Olmütz* 1858, 126). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.* 1908, II, 18). — Addiert, indem es dabei braungelb wird, im Eudiometer sehr schnell 12 Mol. (gef. 11.81) NH_3, behält in der Leere 6 Mol. (gef. 6.078) und nimmt in NH_3 von neuem 6 Mol. (gef. 6.128) auf. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 180).

b) *Mit Ammoniak.* — S. unter a).

F. *Baryumplatosulfite-Anilin.* a) $BaO,BaPt(SO_3)_2,2C_6H_5NH_2$. — S. $BaO,BaSO_3,[Pt(C_6H_5NH_2)_2(SO_3)]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 550.

b) $BaPt(SO_3)_2,2C_6H_5NH_2$. — S. $BaSO_3,[Pt(C_6H_5NH_2)_2(SO_3)]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 550.

G. *Baryumplatinichloridcyanid.* $BaPtCl_2(CN)_4,5H_2O$. — *Bzw. Chlorplatinidcyanbaryum.* $Ba.(CN)_4.PtCl_2,5H_2O$. — 1. Man leitet Cl in w. konz. $BaPt(CN)_4$-Lsg., die etwas ungel. $BaPt(CN)_4$ enthält, und läßt, wenn dieses verschwunden ist, verdunsten. Ein dabei bisweilen zuerst auftretender grüner amorpher Nd. wird durch weiteres Einleiten von Cl zum Verschwinden gebracht. — 2. Man leitet (weniger gut als nach (1)) Cl in die Lsg. von $BaPtJ_2(CN)_4,xH_2O$. Dabei scheidet sich das

J zwar leicht ab, wird aber am Ende der Rk. zu HJO_3 oxydiert und muß als $Ba(JO_3)_2$ abgeschieden werden, wodurch der gleichzeitig gebildete HCl die Lsg. sauer macht und so verunreinigt. — 3. Wendet man $BaPtBr_2(CN)_4$ an, so läßt sich das Br nur schwer vollständig austreiben. — Blaßgelbe durchsichtige quadratische, der Br-Verb. [H, b)] im allgemeinen ähnliche Kristalle. N. O. HOLST (*Lunds Årsskr.* [II] **10**, (1873) VI, 21). Fast farblose, schwach violett fluoreszierende große wasserklare Tafeln. Tetragonal. a : c = 1 : 1.1492. Tafeln nach c{001}, begrenzt von o{111}, untergeordnet d{201}. (111) : (001) = *51° 19′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 66° 50′, (001) : (201) = 60° 20′, (201) : (021) = 75° 50′. Optisch einachsig, negativ. H. TOPSÖE (bei HOLST; auch *Ber. Wien. Akad.* [II] **73**, (1876) 92). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, **I**, 557). — Ll. in W. und A., auch abs. Knistert beim Befeuchten mit h. W., vielleicht weil das nur sehr lose gebundene H_2O dabei durch die Wärme ausgetrieben wird. HOLST.

			HOLST.					
Ba	137	22.87	23.40	23.27	23.30	23.16		
Pt	197	32.89		33.05				
2Cl	71	11.85		11.81	12.75			
4CN	104	17.36						
$5H_2O$	90	15.03	14.75				14.31	14.36
$BaPtCl_2(CN)_4,5H_2O$	599	100.00						

H. *Baryumplatinbromidcyanide.* a) *Baryumplatoplatinibromidcyanid* (?). — *Bzw. Bromplatinidplatocyanbarium.* — Bei unvollständiger Einw. von Br auf $BaPt(CN)_4$ bildet sich ein Platoplatinisalz-Gemisch in blauen klar spiegelnden (im durchfallenden Licht gelbgrünen) prismatischen Kristallen. Ebenso aussehende Kristalle [s. unten die Analysen des umkrist. Prod.] erhält man aus einem Gemisch von Lsgg. gleicher Teile $BaPt(CN)_4$ und $BaPtBr_2(CN)_4$. (Aus der Mutterlauge setzen sich noch andere teils gelbgrüne, aber nicht blau schillernde, teils rosettenförmig gruppierte Kristalle ab, deren Aeußeres zwar beim Umkristallisieren unverändert bleibt, die aber kaum chemische Verbb. darstellen, während endlich der größte Teil des $BaPtBr_2(CN)_4$ unverändert ausfällt.) Da eine Formel des Prod. nicht aufgestellt werden konnte, sind zum Vergleich die für $BaPt(CN)_4,4H_2O$ ber. Zahlen angeführt. Analog mit der von HADOW für das K-Doppelsalz aufgestellten Formel, $5K_2Pt(CN)_4.K_2Pt(CN)_4Cl_2$, kann die Verb. nicht zusammengesetzt sein, da sich danach 5.05% Br ber. würde. HOLST (*a. a. O.*, 17).

	Berechnet für $BaPt(CN)_4.4H_2O$		HOLST. Gefunden			
Ba	137	26.86	26.97	26.44	26.64	
Pt	197	38.63	38.07	38.12	38.58	
Br				2.48	0.85	
CN	104	20.39				
H_2O	72	14.12		15.15		14.77

b) *Baryumplatinibromidcyanid. Baryumbromocyanoplatinat.* $BaPtBr_2(CN)_4, 5H_2O$. — *Bzw. Bromplatinidcyanbaryum.* — Aus Br und $BaPt(CN)_4$ in wss. Lösung. HOLST (*a. a. O.*, 15). — Citronengelbe glänzende luftbeständige Kristalle. HOLST. Große quadratische Tafeln. C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* **2**, (1869) 203; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, (1870) 144). Tetragonal. a : c = 1 : 1.1020. {001}, {111}, {021}. Gelbe vierseitige durchsichtige Tafeln. Die Randkanten bestehen meist nur aus der Pyramide erster Ordnung; die zweite ist stets nur sehr wenig entwickelt. (001) : (111) = 52° 3′, (111) : (11$\bar{1}$) = 75° 52.5′, (111) : ($\bar{1}$11) = 67° 45′, (001) : (201) = 6 °8′. Optisch einachsig. Negative Doppelbrechung. Völlig isomorph mit Verb. $BaPtCl_2(CN)_4$. TOPSÖE.

			HOLST.			
Ba	137	19.91				20.08
Pt	197	28.63				29.06
2Br	160	23.26				22.53
4CN	104	15 12				
$5H_2O$	90	13.08	13.31	12.98	13.13	
$BaPtBr_2(CN)_4,5H_2O$	688	100.00				

J. *Baryumplatinijodidcyanid.* $BaPtJ_2(CN)_4,xH_2O$. *Baryumjodocyanoplatinat.* — *Bzw. Jodplatinidcyanbaryum.* $Ba.(CN)_4.PtJ_2,xH_2O$. — Man gibt fein gepulvertes überschüssiges J zu w. konz. $BaPt(CN)_4$-Lsg., filtriert vom überschüssigen J ab und läßt kristallisieren. — Dunkelblaue Kristalle. Sehr unbeständig; riecht stark nach J. Von der Mutterlauge ohne Zers. nicht zu trennen. Ll. — Gef. in 0.380 g des noch mit Mutterlauge behafteten Salzes 0.224 g Ba und 0.443 g J (ber. 0.415 g J). HOLST (*a. a. O.*, 23).

IV. Platin, Baryum und die Alkalimetalle. A. *Kaliumbaryumplatocyanid.* $K_2BaPt_2(CN)_8,xH_2O$. — Durch Zusammenkristallisieren der Bestandteile. SCHRÖTTER. — Monoklin. Dem $KNaPt(CN)_4$ ähnlich. SCHRÖTTER. Tief gelb. C. A. MARTIUS (*Ueb. die Cyanverbb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen* **1860**; *Ann.* **117**, (1861) 375). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.0856 : 1 : 0.4811. β = 129° 42½'. Spitzpyramidale Kombination von m {110}, o {11$\bar{1}$}, untergeordnet x{22$\bar{1}$}, b{010}. (110):(1$\bar{1}$0) = *79° 28'; (11$\bar{1}$):(1$\bar{1}\bar{1}$) = *50° 6'; (11$\bar{1}$):(110) = 63° 53'; (11$\bar{1}$):($\bar{1}$10) = 84° 12'; (22$\bar{1}$) : (010) = 47° 41'. GRAILICH (*Kryst.-opt. Unterss., Olmütz u. Wien* **1858**, 122). Nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 414).

B. *Kaliumbaryumplatonitritoxalat.* $K_2BaPt_2(NO_2)_4(C_2O_4)_2,4H_2O$. — Man läßt k. $BaCl_2$-Lsg. (½ Mol.) auf $K_2Pt(NO_2)_2(C_2O_4)$ (1 Mol.) wirken, mehrere Stunden stehen und preßt zwischen Papier. — Gelbbraune kleine Prismen; u. Mk. längliche Rechtecke, die auf das polarisierte Licht wirken; Auslöschungsschiefe parallel den Seiten des Rechtecks. M. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] **25**, (1901) 163). Rhombisch. a:b:c = 0.8669:1:0.70. Lange Nadeln von m{210} und b{010} mit mkr. Endflächen c {001}, r {101}, s {201}. (210):(010) = *66° 34'; (101):(001) = *39°; (201):(100) = 31° 42'. Vollkommen spaltbar nach c. DUFET (*Bull. soc. franç. minér.* **25**, (1902) 125.) Nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig,* **1910**, III, 187). An der Luft beständig. Erwärmen entwässert schwierig, wobei sehr ausgesprochene Farbenwechsel auftreten. Bei etwa 250° völlig zers. zu Pt, BaC_2O_4,$K_2C_2O_4$ und NO_2. Wohl etwas mehr l. in W. als $BaPt(NO_2)_2(C_2O_4),5H_2O$. VÈZES.

			VÈZES.			
K	39.1	7.54	8.27	7.97		
½Ba	68.7	13.25	14.10	13.80	13.57	
Pt	194.8	37.55	37.14	37.09		
2N	28.1	5.42				5.07
2C	24.0	4.63				4.80
8O	128.0	24.67				
$2H_2O$	36.0	6.94		6.99		
½($K_2BaPt(NO_2)_4(C_2O_4),4H_2O$)	518.7	100.00				
½($K_2CO_3 + BaCO_3 + Pt_2$)	362.6	69.91			69.89	
½($BaCO_3 + Pt_2$)	293.5	56.58	57.28			

C. *Rubidiumbaryumplatocyanid.* $Rb_2BaPt_2(CN)_8,xH_2O$. — Gelblich weiße Kristalle. Monoklin prismatisch. a:b:c = 1.0780:1:0.9744. β = 117° 6'. b{010} vorherrschend, m{110}, ω{11$\bar{1}$}. (110):(1$\bar{1}$0) = *92° 22'; (111):(1$\bar{1}$1) = *82° 3'; (111):($\bar{1}$10) = *77° 54'; (111):(110) = 30° 40'; (11$\bar{1}$):(110) = 45° 35'. L. DITSCHEINER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **50**, (1864) 375). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 414).

Platin und Strontium.

I. Platin, Strontium und Sauerstoff *bzw.* **und Stickstoff.** A. *Strontiumplatinate. Von fraglicher Zusammensetzung.* — Hierfür gelten dieselben Angaben wie für die Baryumplatinate [S. 838 unter B, a)]. — Beim Schmelzen von $SrCl_2$ in Platingefäßen an der Luft werden diese durch das sich bildende SrO und Cl angegriffen, schwächer als von $BaCl_2$, stärker als von $CaCl_2$. W. Loewenstein.

B. *Strontiumplatonitrit.* $SrPt(NO_2)_4,3H_2O$. — Aus der durch Zers. von $SrCl_2$ mit $Ag_2Pt(NO_2)_4$ erhaltenen Lsg. Abpressen. — Farblose oder schwach gelbliche wasserhelle große glänzende sechsseitige tafelförmige monokline Prismen. L. F. Nilson (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) VII, 25 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9ª, (1877) XV, 65 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 254). Triklin pinakoidal (pseudomonoklin). a:b:c = 0.5598:1:1.5712. $\alpha = 93°6'$; $\beta = 90°0'$; $\gamma = 90°0'$. Sechsseitige Tafeln von c{001}, am Rande {010}, o{111}, ω{11̄1̄}, u{114}, seltener v{116}, w{227}, x{223}. Alle diese Formen treten meist nicht in der monokliner Symmetrie entsprechenden Flächenzahl auf. (010):(001) = 86° 54'; (11̄1):(001) = *74° 06'; (111):(001) = *71° 20'; (111):(11̄1) = *55° 40'; (111):(010) = 61° 21'; (11̄1):(01̄0) = 62° 59'; (11̄1):(111̄) = 65° 53½'; (111):(1̄11) = 111° 31'; (223):(001) = 63° 44'; (227):(001) = 41° 51½'; (114):(001) = 38° 11'; (116):(001) = 27° 49½'. Sehr vollkommen spaltbar nach c und je einem Flächenpaar von o und ω. H. Topsöe (*Krystallogr. Undersögelser over en Raekke Dobbeltplatonitriter, Kopenhagen* 1879; *Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1879**, 1; *Z. Kryst.* **4**, (1880) 483). S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 47). Luftbeständig. Verliert bei 100° 2 Mol. H_2O. Schwärzt sich erst bei dunkler Rotglut. Ll. in w., zwl. in k. Wasser. Nilson.

			Nilson.	
Sr	87.5	16.71	16.77	16.85
Pt	198.0	37.82	37.10	37.16
$4NO_2$	184.0	35.15		
H_2O	18.0	3.44		
$2H_2O$	36.0	6.88	6.99	6.91
$SrPt(NO_2)_4,3H_2O$	523.5	100.00		
$SrCO_3 + Pt$	344.5	65.81	65.36	65.56

II. Platin, Strontium und Halogene. A. *Strontiumplatinchloride.* a) *Strontiumplatochlorid. Strontiumchloroplatinit.* $SrPtCl_4,6H_2O$. — Man sättigt reine [s. beim Ca-Salz, S. 856] H_2PtCl_4-Lsg. mit der ber. Menge von wasserhaltigem $SrCl_2$, trocknet im Wasserbade ein und verdunstet die Lsg. des Rückstands über H_2SO_4. — Schief vierseitige dünne Tafeln. Verwittert beim Aufbewahren über H_2SO_4. Schm. bei 100° unter Abgabe von ²/₃ des H_2O-Gehalts. Zerfließt an feuchter Luft bald. Sll. in Wasser. Nilson (I, 14; II, 25; *J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 270).

			Nilson.	
$SrCl_2$	158.5	29.59	29.99	29.84
Pt	198.0	36.98	36.93	37.02
2Cl	71.0	13.26	19.63	19.78
$2H_2O$	36.0	6.72		
$4H_2O$	72.0	13.45	13.45	13.36
$SrCl_2,PtCl_2,6H_2O$	535.5	100.00	100.00	100.00

b) *Strontiumplatinichlorid. Strontiumchloroplatinat.* $SrPtCl_6,8H_2O$. — Darst. wie beim Ba-Salz [S. 841]. — Rhombische Säulen von etwa 93° und 87°, oft feinstrahlige M. Luftbeständig. Verwittert in der Wärme. Sll. in Wasser. Von Bonsdorff (*Pogg.* **17**, (1829) 250; **19**, (1830) 337). Zll. in W.

Abs. A. zers. viel weniger als das Ba-Salz. Die mit A. völlig ausgewaschenen Kristalle hinterlassen 4.2% unl. $SrCl_2$. H. PRECHT (*Z. anal. Chem.* **18**, (1872) 516). — Gef. 24.64% $SrCl_2$, 52.52 $PtCl_4$, 22.84 H_2O (ber. 24.72, 52.86, 22.42). VON BONSDORFF.

B. *Strontiummonochlorplatinat.* $SrPt(OH)_5Cl,H_2O$. — Darst. (mit $Sr(OH)_2$) und Eigenschaften wie beim Ca-Salz [S. 857]. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **11**, (1902) II, 247; *Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) I, 141); A. MIOLATI mit I. BELLUCCI (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 260).

	Berechnet	Miolati mit Bellucci. Gefunden		
Sr	20.81		20.32	
Pt	46.28	45.89	46.01	
Cl	8.42	8.24	8.35	
H_2O	4.28			4.04

C. *Strontiumplatinibromid. Strontiumbromoplatinat.* $SrPtBr_6,10H_2O$. — Darst. wie bei der Ba-Verb. [S. 843]. — Dünne Tafeln, etwas heller als das Ba-Salz. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1868, 131; *Arch. phys. nat.* [2] **35**, 58; *J. B.* 1868, 273 [I]). D. 2.923, Mol.-Vol. 323.2. H. TOPSÖE (*Arch. phys. nat.* [2] **45**, 223; *C.-B.* 1873, 77). Wenig zerfließlich. — Gef. 8.94% Sr, 19.70 Pt, 50.27 Br (ber. 9.27, 20.94, 50.76). TOPSÖE (I).

D. *Strontiumplatonitritjodid.* $SrPt(NO_2)_2J_2,8H_2O$. — Darst. wie beim Ca-Salz [S. 858]. — Bernsteingelbe dicke glänzende Tafeln. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] **10**, (1879) XVI, 16 [I]; *J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 186). Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.9175 : 1 : 1.8101. β = 119° 3'. Tafeln nach c{001}, am Rande vorherrschend m{110}, schmal o{112}, klein q{011}. (110):(1$\bar{1}$0) = *77° 28', (110):(001) = 67° 44$^2/_3$', (011):(001) = 57° 42$^1/_2$', (110):(011) = 43° 0', (011):($\bar{1}$12) = 42° 21'. Deutlich spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen b{010}; die erste Mittellinie bildet etwa 10° mit der c-Achse im spitzen Winkel β; 2E = 80° bis 90°. Schwingungen parallel der ersten Mittellinie rotgelb, parallel der zweiten heller, etwas grünlich gelb; parallel der Normalen zur Achsenebene hellgelb. P. GROTH mit VAN T'HOFF (bei NILSON (I, 42); auch *Z. Kryst.* **4**, (1880) 498). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 51). Wird an der Luft bald matt, sonst beständig. Verliert bei 100° 6 Mol. H_2O. L. in W. in jedem Verhältnis. NILSON.

			Nilson.		
Sr	87.5	11.28	11.35	11.51	
Pt	198.0	25.53	25.10	25.14	
$2NO_2$	92.0	11.87			
2J	254.0	32.75			32.54
$2H_2O$	36.0	4.64			
$6H_2O$	108.0	13.93	14.14	14.00	
$SrPt(NO_2)_2J_2,8H_2O$	775.5	100.00			

III. **Platin, Strontium und Kohlenstoff.** A. *Strontiumplatooxalat.* $SrPt(C_2O_4)_2$, xH_2O. a) *Dunkle Modifikation.* α) *Mit 3$^1/_2$ Mol. H_2O.* — Aus dunklem $Na_2Pt(C_2O_4)_2,4H_2O$ und $Sr(NO_3)_2$ in der Wärme. — Braune stabförmige Kristalle. Verliert bei 100° $^1/_2$ Mol. H_2O (gef. 1.34%, ber. 1.72). H. G. SÖDERBAUM (*Studier öfver Platooxalytföreningar, Dissert.*, *Upsala* 1888; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **42**, (1885) X, 33). [Analyse auf S. 853.]

β) *Mit 6$^1/_2$ Mol. H_2O.* — Wie α), aber in der Kälte. — Grauvioletter Nd. von feinen verfilzten Nadeln. Verliert bei 100° 3 Mol. H_2O (gef. 9.22%, ber. 9.38). SÖDERBAUM. [Analyse auf S. 853.]

α)	Berechnet	Söderbaum. Gefunden	β)	Berechnet	Söderbaum. Gefunden
Sr	16.78	16.68	Sr	15.20	14.69
$SrSO_4$+Pt	72.58	72.24	$SrSO_4$+Pt	65.77	65.78

b) *Helle Modifikation. Mit 3 Mol. H_2O.* — Aus hellem $Na_2Pt(C_2O_4)_2,5H_2O$ und $Sr(NO_3)_2$. — Orangeroter kristallinischer Nd. Bei 100° beständig. — Gef. 17.16% Sr, 73.91 Pt+$SrSO_4$ (ber. 17.07, 73.86). Söderbaum.

B. *Strontiumplatincyanide.* B[1]. *Strontiumplatocyanide.* a) $SrPt(CN)_4$. — Hierzu gehört das von Quadrat als $Sr_6Pt_5(CN)_{22}$ angesprochene Prod. b)]. A. Schafařik (*Ber. Wien. Akad.* [II] **17**, (1855) 57; *J. prakt. Chem.* **66**, (1855) 402).

α) *Wasserfrei.* — Aus β²) bei 150°. Schafařik. — Weiß. Schafařik; L. A. Levy (*J. Chem Soc.* **93**, (1908) 1458, 1460). Fluoresziert sehr schwach. Levy. Läuft beim Anhauchen sofort schwärzlich purpurfarben an. Schafařik.

	Berechnet für a, α)	b)	nach	Schafařik. Gefunden. (1)	(2)
Sr	22.56	25.26		22.62	22.75
Pt	50.77	45.37	50.90		50.86

Die Zahlen hinter „nach" beziehen sich auf die Darstt. unter β²). Die „gef." Prozentgehalte sind aus den für β²) erhaltenen ber.

β) *Wasserhaltig.* β¹) *Allgemeines und mit weniger als 5 Mol. H_2O.* — Mit Bestimmtheit sind wenigstens vier Wässerungsstufen anzunehmen: eine gelbe mit blauem Schiller (frühere Verb. b)), eine farblose mit violettem axialen Scheine (α, β²)), eine purpurne mit Goldglanz, eine orangebraune mit blauem Schiller (aus β²) bei 100°, mit 2 Mol. H_2O). Schafařik. Die Farbe ist bei einem Gehalte von 0 bis unter 2 Mol. H_2O rot, dann gelb, bei 2 Mol. H_2O orange, darüber, aber unter 5 Mol. H_2O, käfergrün, sämtlich ohne Fluoreszenz. Levy. [Vgl. a. unter β²).] — Kochen von $CuPt(CN)_4$ mit $Sr(OH)_2$ liefert, entsprechend wie beim Ca-Salze [S. 861], gelbe Blättchen von braunrotem Pulver, die beim Erhitzen blaugrün und zuletzt gelbrot werden. B. Quadrat (*Ann.* **63**, (1847) 178). [Die nicht analysierte Verb. sah Quadrat als $Sr_6Pt_5(CN)_{22}$ an. Schafařik erhielt, vgl. unten β²), auf dieselbe Weise die Verb. β²).] Die abs. alkoh. Lsg. von α) liefert beim Verdampfen gelbliche Nadeln, die wohl weniger H_2O als β²) enthalten. C. A. Martius (*Ueber die Cyanverbb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen* **1860**, 50).

β²) *Mit 5 Mol. H_2O.* — 1. Man sättigt sd. $H_2Pt(CN)_4$ mit $SrCO_3$, läßt in der Leere über H_2SO_4 verdunsten und trocknet an der Luft. — 2. Wie nach Quadrat unten β¹). — 3. Man kocht den grünen Nd., den $K_2Pt(CN)_5$ in Cuprisalzen gibt, mit wss. $Sr(OH)_2$. — Farblose durchsichtige perlglänzende Blätter, dicke Tafeln oder Kristalle von mehr prismatischem Habitus, jedenfalls rhombisch, mit rotviolettem Milchschein in axialer Richtung, meist milchig getrübt, zuweilen (wenn $H_2Pt(CN)_4$ nicht völlig rein ist) gelblich. Aus der Mutterlauge von (1) im Eksikkator Kristalle von der Gestalt der gewöhnlichsten Aragonitkombination. Nach (2) um die weißen perlglänzenden Blätter eine Kruste undeutlicher gelber Kristalle, die auf Papier über Nacht weiß werden und jedenfalls, begünstigt durch den kleinen Ueberschuß an $Sr(OH)_2$, ein anderes Hydrat sind. Schafařik.

Es gibt zwei Modifikationen, eine farblose stabile und eine gelbe labile. Stabile Modifikation: Kristalle von Dr. König (Leipzig-Plagwitz) sind zu Gruppen verwachsene rundliche Tafeln; in der Mitte (infolge Wölbung der größten Flächen {010}) bedeutend dicker als am Rande, sodaß Bruchstücke keilartig erscheinen; nach dem Umkristallisieren ebenfalls tafelförmig. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.68500 : 1 : 0.46565. β (von oben) = 94° 49'. H. Baumhauer (*Z. Kryst.* **43**,

(1907) 359 [I]). Rhombisch bisphenoidisch (?). a : b : c = 0.6826 : 1 : 0.4241. W. J. GRAILICH u. MURMANN bei GRAILICH (*Kryst.-opt. Unterss., Wien und Olmütz* **1858**, 104). [Nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 406).] b{010}, c{001}, m{110}, ω{111}, o{11$\bar{1}$), q{021}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *68° 38', (001) : (111) = *37° 50$^1/_4$', (001) : (100) = *85° 11', (001) : 110) = 86° 0$^1/_2$', (110) : (111) = 48° 11$^1/_4$', (111) : (1$\bar{1}$1) = 40° 28', (110) : (11$\bar{1}$) = 52° 59$^1/_2$', (1$\bar{1}$0) : (11$\bar{1}$) = 79° 20', (001) : (021) = 42° 38', (001) : ($\underline{001}$) = 9° 37'. Zwillinge nach (100). BAUMHAUER (I). Kristallographische Angaben auch bei GRAILICH, MURMANN, GRAILICH u. V. VON LANG (*Ber. Wien. Akad.* [II] 27, (1857) 16), MARTIUS. Starke Dispersion der optischen Mittellinie. Ebene der optischen Axen (010). Auslöschungsschiefe gegen c im stumpfen Winkel β für Li 18°, Na 19$^1/_2$°, Tl 27$^1/_4$°, Cupri-oxyd-Ammoniak etwa 41°. Die Doppelbrechung sinkt mit abnehmender Wellenlänge des Lichts. [Zahlen im Original.] Wahrscheinlich (im Gegensatz zu GRAILICH und VON LANG) optisch negativ. H. BAUMHAUER (*Z. Kryst.* **49**, (1911) 118). S. a. die Angaben von GRAILICH u. VON LANG bei GROTH. Labile Modifikation: Höchst wahrscheinlich isomorph mit der stabilen (citronengelben) Modifikation des Ca-Salzes [S. 861]. Bildet sich beim Verdunsten der nicht zu stark konz. wss. Lsg. u. Mk. (neben farblosen Kristallen der stabilen Modifikation, die am Rande des Tropfens als Kranz entstehen, und auf b{010} aufliegenden Kristallen von lebhaften Polarisationsfarben) als citronengelbe, grün fluoreszierende Nadeln, die denen des Ca-Salzes völlig gleichen [Näheres im Original], aber bald in die stabile Modifikation übergehen und nur selten die Eintrocknung des Tropfens überdauern. [Ueber Mischkristalle dieser labilen Modifikation mit der stabilen des Ca-Salzes s. das Original.] BAUMHAUER (I, 361).

Fluoresziert grün. SCHAFAŘIK. Das aus Lsgg. krist. zeigt im Spektrum eine vor den Linien H mehr grünliche, hinter ihnen mehr bläuliche, im Sonnenlicht demnach blaugrüne Fluoreszenz. Beim Erwärmen wird die Fluoreszenz ziegelrot, goldgelb und endlich grün. Die Fluoreszenzspektren zeigen zwei Maxima. E. HAGENBACH (*Pogg. Jubelbd.* **1874**, 312). Weißes fluoresziert stark, malvenfarbiges schwach. [Spektroskopische Unters., auch der andern Hydrate, im Original.] LEVY. — Wird über H_2SO_4 in 24 Stdn. oberflächlich purpurviolett (wie $KMnO_4$-Lsg.) und nimmt goldgrünen metallischen Oberflächenschiller an. Eine ebensolche Kruste bildet sich beim Schwenken der Lsg. in heißen Gefäßen an deren Wandungen. An freier Luft kehrt das ursprüngliche Aussehen in wenigen Tagen zurück. Bei 100° erfolgt durchgehende Trübung, tiefe Orangefärbung (tiefer als beim trockenen Ba-Salz [S. 846]) und lasurblaue Färbung des Flächenschillers unter Verlust von 3 Mol. H_2O (gef. 11.68 und 12.91 % [nach (1)], bzw. 11.79 [nach (2)], ber. 11.25). Bei 150° wasserfrei und weiß. SCHAFAŘIK.

			SCHAFAŘIK.			
			nach	(1)	(a)	(2)
Sr	88	18.33	18.43			18.26
Pt	198	41.25			40.73	40.85
4CN	104	21.67				
$5H_2O$	90	18.75	18.69	19.84	19.99	19.68
$SrPt(CN)_4,5H_2O$	480	100.00				

Präparat (a) war etwas gelblich und feucht. SCHAFAŘIK.

b) $Sr_6Pt_5(CN)_{22}$[?]. — Besteht jedenfalls nicht. S. unter a, β).

B². *Verbindung des dreiwertigen Platins* [?]. — Konnte nicht erhalten werden. S. Darst. (3) unter a, β²).

C. *Strontiumplatonitratoxalat* (?). — Bildet sich beim Zusammenbringen der Lsgg. der Bestandteile wohl zunächst, entsprechend der Ba-Verb. [S. 847], zers. sich aber schon in der Kälte nach wenigen Augenblicken unter Niederfallen von SrC_2O_4. M. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] 25, (1901) 164).

D. *Strontiumplatinirhodanid.* $SrPt(SCN)_6$. — Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.6085 : 1 : 1.0610. β = 101° 0'. Tafelig nach c{001} oder prismatisch nach m{110}, mit o{111}, b{010}, a{100}. (111) : (1$\bar{1}$1) = *59° 6'; (111) : (001) = *71 35'; (111) : (110) =

*27° 50′; (111) : (1$\bar{1}$0) = 67° 46′; (110) : (1$\bar{1}$0) = 61° 42′. GRAILICH (*a. a. O.*, 126). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, *Leipzig* **1908**, II, 17).

E. *Strontiumplatinibromidcyamid.* $SrPtBr_2(CN)_4,7H_2O$. — *Bzw. Bromplatinidcyanstrontium.* $Sr.(CN)_4.\ PtBr_2,7H_2O$. — Aus $SrPt(CN)_4$ (aus $Sr(OH)_2$, $PtCl_4$ und HCN dargestellt) und Br. — Gelbe rhombische große ziemlich leicht verwitternde Tafeln. N. O. HOLST (*Lunds Årsskr.* [II] **10**, (1873) VI, 31).

			HOLST.	
Sr	87.5	12.97	13.33	13.12
Pt	197	29.21	29.44	29.52
2Br	160	23.72		23.76
4CN	104	15.42		
$7H_2O$	126	18.68		18.56
$SrPtBr_2(CN)_4,7H_2O$	674.5	100.00		

F. *Strontiumplatoplatinijodidcyanid.* $10SrPt(CN)_4,SrPtJ_2(CN)_4,xH_2O$.(?) — *Bzw. Jodplatoplatinidcyanstrontium.* $10Sr.(CN)_4.Pt,Sr.(CN)_4.PtJ_2.xH_2O$. — Aus w. konz. $SrPt(CN)_4$-Lsg. und überschüssigem fein gepulvertem J, von dessen Rest man nach der Rk. abfiltriert, unter Verdunsten. — Grün schimmernde metallglänzende vierseitige, in der Mitte meist etwas verdickte Prismen. Ziemlich beständig; verliert aber an freier Luft allmählich J, indem es graphitgrau wird. — Setzt man den gef. J-Gehalt gleich dem ber. (7.51 %), so erhält man 28.93 % $Sr(CN)_2$ und 64.53 $Pt(CN)_2$ (ber. 28.45 und 64.04). HOLST.

IV. Platin, Strontium und Kalium. *Kaliumstrontiumplatocyanid.* $K_2SrPt_2(CN)_8$, $4H_2O$. — Durch Zusammenkristallisieren gleicher Mol. der Bestandteile. C. A. MARTIUS (*Diss.*, 51; *Ann.* **117**, (1861) 375). — Gelbe monokline Kristalle mit blauem Flächenschiller. MARTIUS. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.9170 : 0.6678. β = 100° 21′. b{010} vorherrschend, a{100}, m{110}, o{111}, ϱ{10$\bar{1}$}, r{101}. (110) : ($\bar{1}$10) = *55° 6′; (111) : (1$\bar{1}$1) = *36° 45′; (111) : (110) = *64° 30′; (111) : (100) = 70° 59′; (101) : (100) = 72° 7′. Gelbe Körperfarbe mit violettem und blauem Schiller; grüne Fluoreszenz. GRAILICH (*a. a. O.*, 115.) S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, *Leipzig* **1906**, I, 413). Kristallmessungen auch bei MARTIUS. Das aus Lsgg. krist. fluoresziert schwach gelb, beim Erwärmen goldgelb, orangegelb und schließlich grünlich-weiß. HAGENBACH. Wird bei 100° purpurrot, bei höherer Temp. orange, schwefelgelb, endlich unter Verlust des gesamten H_2O weiß. MARTIUS.

Platin und Calcium.

I. Platin und Calcium allein, mit Sauerstoff und mit Stickstoff. A. *Platincalcium.* — Sämtliche Platinsalze geben beim Erhitzen mit CaC_2 eine durch W. leicht zersetzliche Legierung von Pt mit Ca. M. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* **29**, (1899) I, 512).

B. *Calciumplatinate.* *Von fraglicher Zusammensetzung.* — Pt wird von CaO angegriffen, doch viel weniger als von SrO oder BaO. W. LOEWENSTEIN.

C. *Calciumplatonitrit.* $CaPt(NO_2)_4,5H_2O$. — Aus der konz. aus $CaCl_2$ und $Ag_2Pt(NO_2)_4$ erhaltenen Lsg. Abpressen. — Gelbliche schief vierseitige dünne Prismen mit schiefen Endflächen. An feuchter Luft beständig. Verwittert über H_2SO_4. Verliert bei 100° H_2O völlig. Sll. in Wasser. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) VII, 25 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9[a], (1877) XV, 64 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 254).

			Nilson.	
Ca	40	7.81	8.04	8.03
Pt	198	38.67	37.92	37.67
$4NO_2$	184	35.94		
$5H_2O$	90	17.58	18.20	18.19
$CaPt(NO_2)_4,5H_2O$	512	100.00		
CaO+Pt	254	49.61	49.19	48.91

II. Platin, Calcium und Halogene. A. *Calciumplatinchloride.* a) *Calciumplatochlorid. Calciumchloroplatinit.* $CaPtCl_4,8H_2O$. — Durch Sättigung von unreiner Chloroplatosäure mit CaO nicht darstellbar — Man sättigt reine (aus $BaPtCl_4$ dargestellte) H_2PtCl_4 mit CaO und verdunstet die Lsg. über H_2SO_4. Abpressen. — Dünne schief vierseitige biegsame Tafeln. An feuchter Luft bald zerfließlich. Verwittert über H_2SO_4 unter Rosafärbung. Schm. bei 100°, wobei es langsam 5 Mol. H_2O verliert und in $CaPtCl_6$ und Pt zerfällt. Nilson (I, 14; II, 24; *J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 269).

			Nilson.	
$CaCl_2$	111	21.18	21.65	21.74
Pt	198	37.79	38.10	38.31
2Cl	71	13.55	} 22.82	22.72
$3H_2O$	54	10.30		
$5H_2O$	90	17.18	17.43	17.23
$CaCl_2PtCl_2,8H_2O$	524	100.00	100.00	100.00

b) *Calciumplatinichlorid. Calciumchloroplatinat.* $CaPtCl_6$. α) *Wasserfrei.* — B. s. unter a) und b, β). — Hellgelb. — Addiert im Eudiometer 12 Mol. NH_3 (gef. 12.08) und wird dabei weiß, behält davon in der Leere 6 Mol. (gef. 6.151) und nimmt dann in NH_3 von neuem 6 Mol. (gef. 5.960) auf. W. Peters (*Ber.* **42**, (1909) 4829; *Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 176).

β) *Mit 8 Mol.* H_2O. — Nach S. M. Jörgensen (*ds. Handb.*, *6. Aufl.*, III, 1179) wohl dasselbe wie γ). — Man läßt ein wss. Gemisch von H_2PtCl_6 mit überschüssigem $CaCl_2$ bei gelinder Wärme verdunsten und befreit die Kristalle der Verb. auf Papier von den zerfließlichen des $CaCl_2$. Enthält das wss. Gemisch keinen Ueberschuß von $CaCl_2$, so liefert es beim freiwilligen Verdunsten Dendrite und eine braungelbe gallertartige Masse. Von Bonsdorff (*Pogg.* **17**, (1829) 250; **19**, (1830) 337). — Kleine Säulen, schwach verschoben, mit nur wenig schief aufgesetzten Endflächen; wohl isomorph mit dem Sr-Salz [S. 851]. Von Bonsdorff. Orangerote Prismen. Peters. Zerfällt beim Erhitzen unter Verlust des H_2O zu einem gelben Pulver, das an der Luft das H_2O wieder aufnimmt. Von Bonsdorff. Gibt das H_2O bei 170° ab. Peters. An der Luft zerfließlich. Sll. Die alkoh. Lsg. enthält 53%. H. Precht (*Z. anal. Chem.* **18**, (1872) 516). — Gef. 18.45% $CaCl_2$, 32.69 Pt, 24.10 Cl (4 Mol.), 24.76 H_2O (ber. 18.64, 33.31, 23.82, 24.23). Von Bonsdorff.

γ) *Mit 9 Mol.* H_2O. — Wohl dasselbe wie β). Jörgensen. — Durch Eindampfen von $CaCl_2$ mit der ber. Menge $PtCl_4$. P. Rohland (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 415). — Beim Verdunsten über H_2SO_4 wird ein hellgelbes schwach zerfließliches Salz sehr schwierig in kleinen undeutlichen Kristallkörnern, zuweilen in dünnen Lamellen, erhalten. So weich, daß die Kristalle sich beim Pressen vereinigen. H. Topsöe (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1868, 143; *Arch. phys. nat.* [2] **35**, (1869) 58; *J. B.* 1868, 273). U. Mk. (im polarisierten Licht) homogene Kristalle. Lüdecke bei Rohland. Völlig l. in Methylalkohol ($D.^{15}$ 0.790) und A. ($D.^{15}$ 0.8035); wird dabei aber wohl in $CaCl_2$ und $PtCl_4$ zers. Unl. in Aether. Rohland. — Gef. in dem durch mehrere Tage langes Liegen zwischen Fließpapier getrockneten Salz 7.27% Ca, 32.08 Pt (ber. 6.52, 32.30). Topsöe.

B. *Calciumplatinioxychloride.* a) *Von wechselnder Zusammensetzung.* — Der beim Erwärmen eines Gemisches von H_2PtCl_6 und Kalkwasser erhaltene Nd. hat bei vorherrschendem CaO etwa dieselbe Farbe wie b) und enthält 16.22 % CaO, 53.85 Pt, 4.45 Cl; bei überschüssigem H_2PtCl_6 ist er (und auch die Fl.) dunkler und enthält 9.18 % CaO, 60.46 Pt, 6.73 Cl, 13.76 H_2O. Der Gehalt des Nd. an Pt und Cl nimmt mit wachsender H_2PtCl_6-Menge zu. E. Johannsen (*Ann.* **155**, (1870) 208).

b) *Calciummonochlorplatinat.* $CaPt(OH)_5Cl,H_2O$. *Oder* [?] $2CaO,Pt_2O_3Cl_2,7H_2O$. — Die erstere Formel wird der Verb. von A. Miolati (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1900) 464), I. Bellucci (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **11**, (1902) II, 246; *Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) I, 140) und von A. Miolati mit I. Bellucci (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 253, 259) zuerteilt. Nach P. Klason (*Ber.* 28, (1895) 1484) ist die Verb. ein Calciumchlorooxyplatinat mit der Formel $\begin{matrix} Ca.ClPt(OH)_4 \\ \quad >O \\ Ca.ClPt(OH)_4 \end{matrix}$, $3H_2O$. Aus den Analysen von Döbereiner und Weiss u. Döbereiner ber. Gmelin die Formel $2CaO,Pt_2O_3Cl_2,7H_2O$. — Man mischt H_2PtCl_6 mit einem Ueberschuß an Kalkwasser [der mehr als hinreicht, sämtliches Pt zu fällen, Johannsen (*a. a. O.*, 204)] (bei zu wenig $Ca(OH)_2$ ist der Nd. blaßgelb) und setzt dem Sonnenlicht oder violettem Licht aus. Im Dunkeln oder im roten oder gelben Licht bleibt das Gemisch klar und setzt erst nach sehr langer Zeit einige Flocken ab. Herschel (*Phil. Mag.* [3] **1**, (1832) 58; *Schw.* **65**, (1832) 262; *Ann.* **3**, (1832) 317). Man filtriert bei Abwesenheit von CO_2 und trocknet bei 100°. Johannsen. Man versetzt 7 bis 8 g reines krist. H_2PtCl_6 mit soviel k. gesättigter $Ca(OH)_2$-Lsg., daß eine weithalsige Flasche von etwa 3 l Inhalt aus farblosem Glase mit eingeschliffenem Glasstöpsel durch die Fl. vollständig gefüllt wird, setzt wenige Stunden dem direkten Sonnenlicht aus, wobei die Lsg. unter Abscheidung einer leicht gelblichen Substanz fast farblos wird, gießt die überstehende Fl. schnell und möglichst vollständig ab, wäscht den Nd. durch wiederholtes Dekantieren mit stark verd. Essigsäure, filtriert an der Pumpe, wäscht mit k. W., A. und Ae. und trocknet über $CaCl_2$. Damit das Prod. unveränderliche Zus. erhält, muß die Fl. auch nach dem Belichten deutlich alkal. reagieren. Miolati mit Bellucci.

Weißer, Herschel, gelbweißer, Fr. Döbereiner (*Ann.* 14, (1835) 252), fast weißer, Johannsen, pulvriger, sich schnell absetzender Nd. Herschel. Schwach gelbliche glänzende Blättchen. Miolati mit Bellucci. — Verliert bei starker Rotglut im bedeckten Tiegel 25 % $H_2O + O$ und verwandelt sich in ein dunkelviolettes Pulver, das sich mit W. stark erhitzt, und dem HNO_3 das CaO und das $CaCl_2$ entzieht unter Hinterlassung von dunkelviolettem PtO [S. 249]. W. Döbereiner (*Pogg.* 28, (1833) 180). — Unl. in Wasser. Miolati mit Bellucci. Ll. in HCl. Im frischen Zustande völlig (im trocknen unter Hinterlassen von etwas PtO_2) l. in HNO_3. In dieser Lsg. gibt $AgNO_3$ einen pomeranzengelben in Alkalithiosulfaten unl. Nd. Herschel. L. in der kleinsten Menge HNO_3. Aus dieser Lsg. fällt NH_4Cl erst nach einigen Stunden, dann aber mehrere Tage fortdauernd $(NH_4)_2PtCl_6$. Fr. Weiss u. Fr. Döbereiner (*Ann.* **14**, (1835) 18). Durch Einw. von CO_2 und W. wird das Salz allmählich dunkelgelb; es gehen erhebliche Mengen von CaO und Cl sowie wenig Pt in Lsg., jedoch enthält der Rückstand noch genug Ca, um das gesamte darin vorhandene Cl zu binden. Johannsen.

			Fr. Weiss u. Fr. Döbereiner.	Fr. Döbereiner.
2CaO	112	14.88	12.66	12.68
2Pt	396	52.59	53.02	62.38
3O	48	6.37	8.64	
2Cl	71	9.42	9.37	9.35
$7H_2O$	126	16.74	17.65	17.37
$2CaO,Pt_2O_3Cl_2,7H_2O$	753	100.00	101.34	101.78

			Johannsen. Gefunden			
CaO	15.24	15.11	15.33	15.49	15.26	
Pt	52.62	52.68	52.61	52.70	52.39	52.69
Cl		9.36	9.23	9.27		9.42
H_2O		16.35				15.98

	Berechnet		Miolati mit Bellucci. Gefunden		
Ca	10.72			11.09	
Pt	52.18	51.93	51.60	51.86	
Cl	9.50	9.43	9.31		
H_2O	4.82				4.39

Außerdem fand Johannsen in der trockenen Verb. noch 8.66% an Ca und Pt gebundenen O (ber. 8.50). — Döbereiner erhielt eine nicht völlig konstante Zus.

C. *Calciumchloroplatinat-Ammoniake.* — S. unter A, b, α).

D. *Calciumplatosulfitchlorid.* $CaPt_2(SO_3)_2Cl_2$. (?) — Hat die Formel $(Cl.Pt.SO_3)_2Ca$. K. Birnbaum (*Ann.* **159**, (1871) 118). — S. M. Jörgensen (*ds. Handb.*, *6. Aufl.*, III, 1180) scheint zu der Annahme geneigt, daß die Verb. noch 2 Mol. NH_4Cl enthalte. — Beim Neutralisieren von $2NH_4Cl,Pt(HSO_3)Cl$ [S. 315] mit $CaCO_3$ und vorsichtigen Eindampfen. — Verfilzte M. feiner Nadeln. — Enthält auf 1 At. Pt 0.99 At. Calcium. Birnbaum.

E. *Calciumplatinibromid. Calciumbromoplatinat.* $CaPtBr_6,12H_2O$. — Darst. wie beim Ba-Salz [S. 843]. H. Topsöe (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1868**, 123; *Arch. phys. nat.* [2] **35**, (1869) 58). — Scharlachrote Säulen. Von Bonsdorff (*Pogg.* **17**, (1829) 250; **19**, (1830) 337). Zinnoberrote undeutliche Kristallgruppen, anscheinend monoklin. Doch sind die Flächen stets matt, uneben und nicht deutlich begrenzt. Topsöe. Luftbeständig, Von Bonsdorff; ziemlich luftbeständig. Sll. in Wasser. Topsöe.

			Topsöe (Mittel).
Ca	40	4.29	4.32
Pt	198	21.15	21.07
6Br	480	51.21	51.37
$12H_2O$	216	23.35	
$CaPtBr_6,12H_2O$	934	100.00	

F. *Calciumplatinijodid. Calciumjodoplatinat.* $CaPtJ_6,12H_2O$. — Man läßt die Lsg. von überschüssigem CaJ_2 in H_2PtCl_6 über H_2SO_4 verdunsten. Krist. äußerst schwierig. — Kleine weiche undeutliche Kristallaggregate. Rhomboeder r{100} mit s{11$\bar{1}$}. (100):(010) = *73° 29′, (11$\bar{1}$):(1$\bar{1}$1) = 100° 14′. [S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 567).] Nicht zerfließlich. Sll. in W. und Alkohol. H. Topsöe (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1869**, 86; *Arch. phys. nat.* [2] **38**, (1870) 297).

			Topsöe (Mittel).
Ca	40	3.28	2.86
Pt	198	16.24	16.65
6J	762	62.59	62.63
$12H_2O$	216	17.89	
$CaPtJ_6,12H_2O$	1216	100.00	

G. *Calciumplatonitritjodid.* $CaPt(NO_2)_2J_2,6H_2O$. — Aus der stark konz. Lsg. von $CaPt(NO_2)_4$, J und A. Man filtriert von einem schwarzen Absatz, dampft zur Kristallisation ab und preßt zwischen Papier. — Gelbrote matte achtseitige kleine Prismen. L. F. Nilson (*Nova Acta Upsal.* [3] **10**, (1879) XVI, 15 [III]; *J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 185). Monoklin prismatisch. a:b:c = 1.238:1:1.794. β = 124° 14′. Achtseitige Prismen von m{110}, a{100} und b{010}, selten mit o{111}.

(110):(100) = *45° 40′; (111):(1$\bar{1}$1) = *68° 35′; (111):(100) = *40° 10′. Eine Schwingungsrichtung auf b bildet mit der c-Achse 30° im spitzen Winkel *β*. P. Groth (bei Nilson (III, 44); auch *Z. Kryst.* 4, (1880) 500). S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 49). Luftbeständig. Gibt bei 100° unter Schwärzung 5 Mol. H_2O ab. Sll. in Wasser. Nilson.

			Nilson.		
Ca	40	5.78	6.09	6.04	
Pt	198	28.61	28.12	28.36	
$2NO_2$	92	13.29			
2J	254	36.71			36.98
H_2O	18	2.61			
$5H_2O$	90	13.00	12.57		
$CaPt(NO_2)_2J_2,6H_2O$	692	100.00			
$CaSO_4$+Pt	334	48.26			48.66

III. Platin, Calcium und Kohlenstoff. A. *Calciumplatinoxalate.* a) *Calciumplatooxalat.* $CaPt(C_2O_4)_2,xH_2O$. — Nach H. G. Söderbaum (*Studier öfver Platooxalylföreningar, Upsala* 1888; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) X, 32) CaC_2O_4,C_2O_4Pt,xH_2O. Nach E. Grebe (*Über eine eigentümliche Klasse von Verbb. der Platoxo- u. Platinioxalsäure, Dissert., Zürich* (*München*) 1898, 24) unterscheiden sich *α*) und *β*), abgesehen vom Gehalt an H_2O, vielleicht durch die Formeln

Ca<($CO_2.CO_2$)($CO_2.CO_2$)>Pt<(H_2O)(H_2O)

und

$CO_2.CO_2$>Pt<H_2O
H_2O/ \\$CO_2.CO_2$—
└——Ca——┘ .

α) *Dunkle Modifikation.* *α*[1]) *Mit 4.5 Mol.* H_2O. — Man schwemmt *β*[2]) in wenig W. auf, erhitzt einige Zeit auf dem Wasserbade (wobei nur wenig in Lsg. geht und der größte Teil in *α*[1]) umgewandelt wird) und zieht das Gemenge so lange mit W. aus, bis *β*[2]) völlig in Lsg. gegangen ist. — Dunkelrote sehr luftbeständige Blättchen. Verpufft beim Erhitzen. Nur langsam l. in W. zu einer hellgelben Lsg., aus der beim Abkühlen *β*[2]) sich abscheidet. Grebe (*Dissert.*, 18); A. Werner mit E. Grebe (*Z. anorg. Chem.* 21, (1899) 383).

		Grebe.	
Ca	8.16	8.28	8.33
Pt	39.51	40.34	39.50
C_2O_4	35.84	36.45	35.90
H_2O	16.49	16.91	16.52
$CaPt(C_2O_4)_2,4.5H_2O$	100.00	101.98	100.25

Die Zahlen in der zweiten senkrechten Reihe gibt Werner [fälschlich? P.] als ber. an.

α[2]) *Mit 6.5 Mol.* H_2O. — Aus dunklem $Na_2Pt(C_2O_4)_2,4H_2O$ und $Ca(NO_3)_2$. — Olivengrüne feine Nadeln. Verliert bei 100° 4.5 Mol. H_2O (gef. 15.28%, ber. 15.34). — Gef. 6.94% Ca, 36.91 Pt (ber. 7.57, 36.83). Söderbaum.

β) *Helle Modifikation.* *β*[1]) *Mit 4 Mol.* H_2O. — Aus hellem $Na_2Pt(C_2O_4)_2,5H_2O$ in der Wärme. — Orangefarbige mkr. Prismen. Verliert bei 110° 1 Mol. H_2O (gef. 4.04%, ber. 3.72). — Gef. 8.61% Ca, 39.93 Pt (ber. 8.28, 40.37). Söderbaum.

β[2]) *Mit 8 Mol.* H_2O. — B. aus *α*[1]) s. oben. — 1. Wie *β*[1]) in der Kälte. Söderbaum. — 2. Man versetzt h. gesättigte $Na_2Pt(C_2O_4)_2$-Lsg. mit $CaCl_2$-Lsg. und krist. den dunkelgelben voluminösen Nd., der sich beim Stehen in der Mutterlauge mehr orange färbt, aus W. um. Grebe (*Dissert.*, 21); Werner mit Grebe (*a. a. O.*, 382). — Gelbe haarfeine Nadeln, Söderbaum, orangegelbe prismatische beim Ab-

saugen sich filzartig zusammenballende Kriställchen. GREBE; WERNER mit GREBE. Verliert bei 110° 5 Mol. H_2O (gef. 16.50%, ber. 16.21). SÖDERBAUM. Ll. in W. mit hellgelber Farbe. GREBE; WERNER mit GREBE.

		SÖDERBAUM. nach (1)	WERNER mit GREBE. (2)
Ca	7.2	7.60	7.20
Pt	35.0	35.01	35.80
C_2O_4	31.7		32.16
H_2O	26.1		25.00
$CaPt(C_2O_4)_2,8H_2O$	100.0		100.16

b) *Calciumplatoplatinioxalat.* $Ca_5Pt_6(C_2O_4)_{12},xH_2O$. — Hat die Konstitutionsformel $[Pt:(C_2O_4)_2:Pt:(C_2O_4)_2:Ca\{Pt:(C_2O_4)_2:Ca\}_4],xH_2O$, da es 5 Mol. Pt¨ auf 1 Mol. Pt¨¨ enthält, wie durch die Oxydationswirkung der Verb. bestimmt wurde. GREBE (*Dissert.*, 43, 45). WERNER (mit GREBE) (*a. a. O.*, 387) zieht vor, keine Formel anzugeben.

α) *Mit 30 Mol.* H_2O. *Verbindung des roten* $CaPt(C_2O_4)_2$. — Man leitet zu in W. aufgeschwemmtem roten $CaPt(C_2O_4)_2$, $4.5H_2O$ einige Blasen Cl und läßt das Cl mit dem Salz zur Vervollständigung der Umwandlung einige Stunden in Berührung. — Dunkelbraunrote, schwach bronzeschimmernde Kriställchen. An der Luft unverändert. Verpufft beim Erhitzen. L. in W. mit heller Farbe. GREBE (*Dissert.*, 41); WERNER mit GREBE.

β) *Mit 35 Mol.* H_2O. *Verbindung des gelben* $CaPt(C_2O_4)_2$. — Darst. aus gelbem $CaPt(C_2O_4)_2,8H_2O$ wie bei α). — Gelbbraune kleine prismatische, nur schwach bronzeschimmernde Kriställchen. Sonst von gleichen Eigenschaften wie α). GREBE (*Dissert.*, 43); WERNER mit GREBE.

α)		GREBE.	β)		GREBE.
Ca	6.78	8.10	Ca	6.52	7.72
Pt	39.32	40.00	Pt	37.94	37.90
C_2O_4	35.67	34.26	C_2O_4	33.40	33.40
H_2O	18.23	17.90	H_2O	21.12	21.30
$Ca_5Pt_6(C_2O_4)_{12},30H_2O$	100.00	100.26	$Ca_5Pt_6(C_2O_4)_{12},35H_2O$	100.00	100.32

B. *Calciumplatocyanide.* a) $CaPt(CN)_4$. a[1]) *Allein.* — Hierher gehört die von QUADRAT [s. Darst. (3) unter β²)] als b) angesprochene Verb. A. SCHAFAŘIK (*Ber. Wien. Akad.* [II] **17**, (1855) 57; *J. prakt. Chem.* **66**, (1855) 406).

α) *Wasserfrei.* — Aus β²) bei 150°. — Weiß. SCHAFAŘIK; W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 172 [I]). Addiert im Eudiometer 3 Mol. NH_3 (gef. 3.028 und 2.976) ohne Farbänderung; behält davon in der Leere 1 Mol. (gef. 0.876 und 1.141) und nimmt dann in NH_3 von neuem 2 Mol. (gef. 2.310 und 1.933) auf. PETERS (I). Von CH_3NH_2 werden schnell unter Weißfärbung 3 Mol. (gef 2.877 und 2.986), von $(CH_3)_2NH$ 2 Mol. (gef. 2.072) aufgenommen; von dem ersteren behalten in der Leere 2 Mol. (gef. 2.083 und 2.062), von letzterem sämtliches (gef. 1.98 Mol.). Dann werden in NH_3 von neuem aufgenommen 1.028 und 0.873 bzw. 0.294 Mol. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* **89**, (1914) 196 bzw. 203 [II]).

	Berechnet	QUADRAT. Gefunden nach (2)	(3)
Ca	11.72	11.56	13.0
Pt	57.80	57.55	54.7

[Die (2) und (3) beziehen sich auf die Darstt. der Verb. β²), aus der α) erhalten wurde.] — Für das [vermeintlich] nach (3) entstandene $Ca_6Pt_5(CN)_{22}$ ber. 13.3% Ca, 54.8 Pt. QUADRAT.

β) *Wasserhaltig.* β¹) *Mit 2 Mol. H_2O.* — 1. Dürfte in Kristallen wohl durch Abdampfen der gesättigten Lsg. von β²) etwas unter 100° zu erhalten sein. — 2. Aus β²) bei 100°. SCHAFAŘIK.

β²) *Mit 5 Mol. H_2O.* — 1. Man sättigt sd. $H_2Pt(CN)_4$ mit $CaCO_3$, läßt in der Leere über H_2SO_4 verdunsten und trocknet an der Luft. So am schnellsten und reinsten. SCHAFAŘIK. — 2. Man kocht die wss. Aufschwemmung von CaO und $CuPt(CN)_4$ in ber. Mengen, filtriert, leitet CO_2 ein, erhitzt und verdampft das Filtrat zur Kristallisation. B. QUADRAT (*Ber. Wien. Akad.* [II] **3**, (1849) 10; *Ann.* **70**, (1849) 303 [II]); L. A. LEVY (*Proc. Chem. Soc.* **24**, (1908) 178; *J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 1454). — 3. Man verfährt wie bei (2) mit überschüssigem $Ca(OH)_2$. B. QUADRAT (*Ann.* **63**, (1847) 174 [I]); SCHAFAŘIK. So entsteht b). QUADRAT. [S. dagegen SCHAFAŘIK oben.]

Nach (1) gelbe Kristallkrusten und Drusen aus konzentrisch gruppierten Prismen mit fast ebenso schönem Trichroismus wie die Ba-Verb. [S. 845], nur mit mehr grünlichem Grundton; auch ähnlich wie nach (3). SCHAFAŘIK. Nach (2) dünne hemiprismatische Nadeln, citronengelb und zeisiggrün im durchfallenden, bläulich diamantglänzend im auffallenden Lichte, QUADRAT (II); zeisiggrün. [S. a. weiter unten.] LEVY (*a. a. O.*, 1458). Nach (3) gelbgrüne Schuppen, QUADRAT (I); locker zusammengewebte Krusten aus schwefelgelben oder bräunlichgelben Nadeln. Da ähnliche Prodd. auch nach (1) erhalten werden können, ist der Unterschied gegen das oben angegebene Aussehen als zufällig zu betrachten. SCHAFAŘIK. — Es gibt zwei optisch verschiedene (kristallographisch [Näheres im Original] und chemisch gleiche) Formen. Die eine bildet sich bei Ggw. von H-Ionen, begünstigt durch niedrigere Temp., ist blaßgelb und fluoresziert schwach, die andere, deren B. bei Ggw. von OH- oder CN-Ionen erfolgt und durch eine höhere Temp. begünstigt wird, ist blaßgrün und fluoresziert stark. LEVY (*a. a. O.*, 1458, 1454). Kommt in einer stabilen und in einer labilen Modifikation vor. Stabile Modifikation: Nadeln und ziemlich dicke Prismen mit am freien Ende aufgesetzten Pyramidenflächen. Rhombisch. a : b : c : = 0.89956 : 1 : 0.34943. H. BAUMHAUER (*Z. Kryst.* **43**, (1907) 357 [I]; **44**, (1908) 28 [II]). Rhombisch bisphenoidisch. a : b : c = 0.8995 : 1 : 0.3365, W. J. GRAILICH (*Kryst.-opt. Unterss.*, *Wien und Olmütz* **1858**, 104), nach P. GROTH (*Chem. Kryst.*, *Leipzig* **1906**, I, 405); = 0.90 : 1 : 0.3365. A. POCHETTINO (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **14**, (1905) I, 507). o{111}, s{211}, n{120}, a{100}. (120) : (100) = *60° 56′, (111) : (1$\bar{1}$1) = *36° 5′, (111) : ($\bar{1}$11) = 40° 22¾′, (1$\bar{1}$1) : ($\bar{1}$11) = 55° 15½′, (111) : (100) = 69° 49½′, (211) : (100) = 53° 43′. BAUMHAUER (I; II). Vollkommen spaltbar nach a{100}. GRAILICH. Aeltere kristallographische Zahlen: GRAILICH; C. A. MARTIUS (*Über die Cyanverbb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen* **1860**, 51); V. VON LANG (*Ber. Wien. Akad.* [II] **31**, (1858) 94); GRAILICH u. VON LANG (*Ber. Wien. Akad.* [II] 32, (1858) 50). S. a. GROTH. Deutlicher Pleochroismus. [Ausführliche Unters. der Brechungsexponenten im Original.] BAUMHAUER (II). Positive Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen {010}; erste Mittellinie c-Achse. 2E = 88° Rot, 68° Grün. GRAILICH. Labile Modifikation: Beobachtet beim Verdunsten eines Tropfens der wss. Lsg. auf einem Objektglas. Prachtvoll orangefarbige Nadeln von sehr ähnlicher Form wie die gleichzeitig entstehenden stabilen citronengelben, meist am Ende schief abgeschnitten, dichroitisch (parallel am stärksten, senkrecht sehr schwach gefärbt bis farblos). Sie lösen sich manchmal bald wieder auf; manchmal aber dringt eine gelbe Nadel beim Fortwachsen in sie ein. Dann läßt sich an der allmählichen Farbänderung die schnelle Umwandlung in die stabile Modifikation sehr schön verfolgen. Bisweilen aber behält die orangefarbige Modifikation ihren Zustand selbst nach völligem Eintrocknen des Tropfens. BAUMHAUER (I). Spektroskopisch untersucht von LEVY (*a. a. O*, 1460). — Ausgezeichnete Fluoreszenz. SCHAFAŘIK. Die starke Fluoreszenz ist sehr schön gelbgrün (unter den untersuchten Doppelplatocyaniden bei der Verb am schönsten und stärksten), beginnt im Spektrum vor F und geht bis ins Ultraviolette; von der Mitte

zwischen F und G bis etwas über H_2 ziemlich gleich stark, ohne Unterbrechung der Lichtstärke. E. HAGENBACH (*Pogg. Jubelbd.* 1874, 313). Durch Ra-Strahlen sogleich nach Entfernung des Ra sehr lebhafte rein grüne Lumineszenz mit sehr ausgesprochener Polarisation; durch Röntgenstrahlen ebenso, mit deutlichen Spuren teilweiser Polarisation. Auch violettes Licht ruft lebhaft grüne deutlich polarisierte Lumineszenz hervor. [Einzelheiten im Original.] POCHETTINO. — Stark diamagnetisch. Maximum perallel der a-Achse. GROTH. — Bei 100° blaß rosenrot, bei 150° weiß und wasserfrei. SCHAFAŘIK; LEVY (*a. a. O.*, 1458); PETERS (I). Bei 100° gehen 3 Mol. H_2O fort (gef. nach (1) 13.14 und 13.05%, nach (3) 13.39; ber. 12.50). Beim schnellen Verdampfen einer konz. Lsg. auf h. Flächen wird die Verb. tief rosenrot. SCHAFAŘIK. Nach (2) bei 100° rotbraun, dann blau, bei 180° gelb, QUADRAT (II); nach (3) geht bei 100° H_2O ab, bei 140° völlig fort unter Uebergang der Farbe in Rosenrot, Rötlichweiß und Weiß. QUADRAT (I). Ueber die Färbungen, die eine Lsg. auf Papier beim Erwärmen hervorbringt, s. J. SCHORAS (*Ber.* 3, (1870) 13). Die Fluoreszenz wird beim Erwärmen zunächst gelb, dann orange, HAGENBACH; die sehr starke wird schwach. LEVY. — L. in W., QUADRAT (II), nach (3) ll. QUADRAT (I).

		nach	SCHAFAŘIK. (1)		QUADRAT (II). (2)	QUADRAT (I).	SCHAFAŘIK. (3)
Ca	40	9.26	9.13	9.24			9.32
Pt	198	45.83	45.14				45.47
4CN	104	24.08					
$5H_2O$	90	20.83	21.02	20.81	20.38	20.44	20.97
$CaPt(CN)_4,5H_2O$	432	100.00					

Die Zahlen für Ca und Pt nach (2) und (3) von QUADRAT s. unter α). — Für $Ca_6Pt_5(CN)_{22},27H_2O$ ber. SCHAFAŘIK 10.49% Ca, 43.27 Pt, 21.24 H_2O.

a²) *Mit Ammoniak.* — S. unter a¹, α) [S. 860].

a³) *Mit Methylaminen.* — S. unter a¹, α) [S. 860].

b) $Ca_6Pt_5(CN)_{22},27H_2O$[?]. — S. die Darst. (3) unter a¹, β²), die dazu gehörigen Eigenschaften und die Analysen unter a¹, α) und α¹, β²). — Hat die Formel von a¹). SCHAFAŘIK.

C. *Ammoniumcalciumplatocyanid.* $(NH_4)_2CaPt_2(CN)_8$. — Tief gelb. MARTIUS (*Dissert.*; *Ann.* **117**, (1860) 375). Gelbe Kristalle mit blauvioletter Oberflächenfarbe. [Kristallographische Angaben im Original.] GRAILICH.

D. *Calciumplatonitritoxalat* (?). — Bildet sich beim Zusammenbringen der Lsgg. der Bestandteile zunächst wohl wie die Ba-Verb. [S. 847], zers. sich aber schon in der Kälte nach wenigen Augenblicken unter Abscheidung von CaC_2O_4. M. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] 25, (1901) 164).

E. *Calciumplatinichloridoxalat. Bzw. Calciumplatinidichlorooxalat.* $CaPtCl_2(C_2O_4)_2,6H_2O$. — Aus der gelben (α) oder roten (β) Modifikation von Calciumplatooxalat [β²) oder α¹) auf S. 859] durch Cl. — Dunkelgelbe Kriställchen. Etwas beständiger als das Na- und K-Salz. Sll. in Wasser. GREBE (*Dissert.*, 30); WERNER mit GREBE (*a. a. O.*, 385).

		WERNER mit GREBE. (α)	(β)
Ca	6.77	6.8	6.68
Pt	32.9	31.5	31.80
Cl	12.05	12.1	11.19
C_2O_4	29.71	30.2	30.5
H_2O	18.57	19.9	19.7
$CaPtCl_2(C_2O_4)_2,6H_2O$	100.00	100.5	99.87

F. *Calciumplatinchloridcyanide.* a) *Calciumplatochloridcyanid.* — *Bzw. Calciumplatocyanid mit Calciumchlorid.* — [Formel?] — Die Lsg. von B, a[1], β[2]) gibt mit überschüssigem $CaCl_2$ beim Abdampfen klare glänzende sechsseitige Prismen des prismatischen Systems von blaß grünlichgelber, längs der Achse stark zeisiggrüner Durchsichtigkeitsfarbe, an den Prismenflächen mit hellblauem Diamantglanz, eine Verb. von $CaPt(CN)_4$ mit $CaCl_2$. QUADRAT (II).

b) *Calciumplatinichloridcyanid.* $CaPtCl_2(CN)_4,xH_2O$. α) *Allein.* — *Bzw. Chlorplatinidcyancalcium.* $Ca.(CN)_4.PtCl_2$. — Aus $CaPt(CN)_4$ und Cl. — Schwammige M. von weißen haarfeinen Nadeln. Bildet mit $CaCl_2$ eine krist. Verb. [β)]. O. HOLST (*Lunds Årsskr.* [II] **10**, (1873) VI, 38).

β) *Mit Calciumchlorid.* — Aus α) und $CaCl_2$. — Kristallinische kugelförmige Aggregate aus weißen glänzenden zeolithartig gruppierten Schuppen. HOLST.

G. *Calciumplatinibromidcyanid.* $CaPtBr_2(CN)_4,7(?)H_2O$. — *Bzw. Bromplatinidcyancalcium.* $Ca.(CN)_4.PtBr_2$. — Aus $CaPt(CN)_4$ und Br. — Saffrangelbe große dünne Kristalle. — Enthält nach der Best. des Pt (gef. 31.49 %, ber. 31.42) wohl 7 Mol. H_2O. HOLST.

IV. Kaliumcalciumplatocyanid. $K_2CaPt_2(CN)_8,4H_2O$. — Tief gelb. MARTIUS. Monoklin prismatisch. b{010} vorherrschend, a{100}, m{110}, o{111}, ϱ{10$\bar{1}$}. (110):($\bar{1}$10) = 55° 6′; (10$\bar{1}$):(100) = 69° 55′; (111):(1$\bar{1}$1) = 36° 45. (Ber. aus den Elementen des Strontiumsalzes.) Körperfarbe gelb mit violettem Schimmer, grüne Fluoreszenz. GRAILICH. Fluoresziert gelb, beim Erwärmen orangefarbig und dann wieder gelb. E. HAGENBACH (*Pogg. Jubelbd.* **1874**, 313).

Platin und Magnesium.

I. Platin und Magnesium allein und mit Stickstoff. A. *Platinmagnesium.* — Die Darst. ist sehr schwierig, weil Mg-Dämpfe bei der angewandten Temp. fast völlig von dem Glas des Gefäßes und dem Porzellan des Schiffchens absorbiert werden. In H konnte in einigen Stunden eine äußerst leicht zerreibliche Legierung von nahezu der Zus. $PtMg_2$ erhalten werden. HODGKINSON, WARING u. DESBOROUGH (*Chem. N.* **80**, (1899) 185). — Platiniertes Mg ist ein gutes Reduktionsmittel: Es reduziert alkoh. Nitrobenzol in einigen ccm W. völlig zu Anilin. M. BALBO (*Ber.* **16**, 694; *Dingl.* **249**, 96; *C.-B.* **1883**, 592).

B. *Magnesiumplatonitrit.* $MgPt(NO_2)_4,5H_2O$. — Man zers. $BaPt(NO_2)_4,3H_2O$ mit $MgSO_4$, läßt das Filtrat kristallisieren und preßt ab. — Farblose wasserhelle glänzende sechsseitige monokline Prismen. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) VII, 26 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] **9**ᵃ, (1877) XV, 68 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 257). Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.6101 : 1 : 0.4101. β = 98° 35.5′. Prismen von m{110} und b{010}, an den Enden q{011}, klein r{101}, selten i{121}. (110):(1$\bar{1}$0) = *62° 12′; (011):(0$\bar{1}$1) = 44° 09′; (011):(110) = *71° 47′; (011):($\bar{1}$10) = *85° 40′; (101):(011) = 37° 31′; (121):(101) = 32° 15′; (121):(110) = 42° 24′. Sehr vollkommen spaltbar nach b. H. TOPSÖE (*Krystallogr. Undersögelser over en Raekke Dobbelt-Platonitriter, Kopenhagen* 1879; *Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1879**, 1; *Z. Kryst.* **4**, (1880) 486). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 49). An der Luft und bei 100° beständig. Schwaches Glühen zers. und schwellt außerordentlich auf. Ll. in k. u. h. Wasser. NILSON. [Analyse auf S. 864.]

			Nilson.	
Mg	24	4.84	4.60	4.71
Pt	198	39.92	39.78	39.94
$4NO_2$	184	37.10		
$5H_2O$	90	18.14		
$MgPt(NO_2)_4,5H_2O$	496	100.00		
MgO+Pt	238	47.98	47.44	47.79

II. Platin, Magnesium und Halogene. A. *Magnesiumplatinchloride.* a) *Magnesiumplatochlorid. Magnesiumchloroplatinit.* $MgPtCl_4,6H_2O$. — 1. Man sättigt unreine Chloroplatosäure mit $MgCO_3$ und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Dabei scheidet sich auch beigemengtes Chloroplatinat ab. — Schief vierseitige oder unregelmäßige sechsseitige Tafeln. Ziemlich luftbeständig. Gibt bei 100° nur hygroskopische Feuchtigkeit ab. Sll. in Wasser. Nilson (I, 14; II, 28; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 273; *Bull. soc. chim.* [2] 27, (1877) 210).

			Nilson.	
			nach	(2)
$MgCl_2$	95	20.13	20.67	20.26
$PtCl_2$	269	56.99	56.25	57.82
$6H_2O$	108	22.88		
$MgCl_2,PtCl_2,6H_2O$	472	100.00		
$MgSO_4$+Pt	318	67.37	67.52	68.16

b) *Magnesiumplatinichlorid. Magnesiumchloroplatinat.* $MgPtCl_6,xH_2O$. α) *Mit 6 Mol.* H_2O. — Aus der wss. Lsg. der Bestandteile beim freiwilligen Verdunsten. Von Bonsdorff (*Pogg.* 17, (1829) 250; 19, (1830) 337). Aus den ber. oder wechselnden Mengen der Bestandteile, bei etwas höherer Temp. als β) oder beim langsamen Abkühlen der gesättigten Lsg. bis auf etwa 20°. H. Topsöe (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1868, 145 [I]; *Arch. phys. nat.* [2] 35, 58; *J. B.* 1868, 273). Kann durch Umkristallisieren nicht gereinigt werden. H. Precht (*Z. anal. Chem.* 18, (1879) 515). — Rötlichgelbe regelmäßig sechsseitige Säulen und zu seidenglänzenden Büscheln vereinigte Nadeln. Von Bonsdorff. Braungelbe kleine Kristalle. Precht. Hellgelbe undurchsichtige Kristalle mit gewöhnlich matten Flächen. Trigonal. α=112° 10' (a : c = 1 : 0.5169). (100) : (010) = *52° 43'. Topsöe (I). S. a. P. Groth (*Chem. Kryst.*, 1906, I, 563). D. 2.437. Mol.-Vol. 222.5. H. Topsöe (*Arch. phys. nat.* [2] 45, (1872) 223; *C.-B.* 1873, 77 [III]). — Luftbeständig. Von Bonsdorff. Zerfällt an der Luft schnell unter Aufnahme von W. zu einem blaßgelben Pulver. Topsöe (III). Verliert beim Erhitzen 4 Mol. H_2O und zerfällt zu einem gelbbraunen Pulver, das an der Luft wieder W. anzieht und die frühere Färbung zurückerhält, und das sich in W. unter Wärmeentwicklung löst. Von Bonsdorff. Gibt in abs. A. eine Lsg. mit 43.2 % $MgPtCl_6$, nach dem Trocknen bei 150° eine mit 37.8 %. Precht. L. in 80 %ig. A. (D.[15] 0.8035) und in Methylalkohol (D.[17] 0.790), wohl unter Dissoziation in $MgCl_2$ und $PtCl_4$. Unl. in Aether. P. Rohland (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 415). — Gef. 18.08% $MgCl_2$, 61.09 $PtCl_4$, 20.83 H_2O (ber. 17.48, 62.61, 19.91). Von Bonsdorff.

β) *Mit 12 Mol.* H_2O. — Aus derselben Lsg. wie α) bei niedrigerer Temp. — Dunkler als α), mit spiegelnden Flächen. Trigonal. α = 106° 39' (a : c = 1 : 0.7057). r{100} mit a{10$\bar{1}$}, untergeordnet s{11$\bar{1}$}. (100) : (010) = *66° 20'; (1$\bar{1}$1) : (11$\bar{1}$) = 84° 51'. Topsöe (I). Positive Doppelbrechung. H. Topsöe u. C. Christiansen (*Danske Skrifter* [5] 9, (1873) 623; *Ann. Chim. Phys.* [5] 1, (1874) 42). S. a. Groth (*a. a. O.*, 566). D. 2.060, Mol.-Vol. 315.3. Topsöe (III, 17). Luftbeständig. Zerfällt bei 100° unter Verlust von 6 Mol. H_2O (gef. 17.24 %, ber. 16.59) zu hellgelbem Pulver von α). — Gef. 3.70 % Mg, 29.80 Pt, 32.72 Cl (ber. 3.69, 30.41, 32.72). Topsöe (I).

B. *Magnesiumplatosulfitchlorid* $MgPt_2(SO_3)_2Cl_2$. *Allein oder mit Ammoniumchlorid?* — Hat die Formel $(Cl.Pt.SO_3)_2Mg$. K. BIRNBAUM (*Ann.* 159, (1871) 118). — S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. *Aufl.*, III, 1182) nimmt in der Verb. noch 2 Mol. NH_4Cl an. — Wie das Ca-Salz. — Prachtvoll atlasglänzend. — Enthält auf 2 At. Pt 1 At. Mg. BIRNBAUM.

C. *Magnesiumplatinibromid. Magnesiumbromoplatinat.* $MgPtBr_6,12H_2O$. — Krist. ungemein leicht beim Erhalten oder Verdunsten neben H_2SO_4 in rubinroten großen Kristallen. TOPSÖE (I, 133). Dunkelscharlachrote Säulen. VON BONSDORFF (*Pogg.* 19, (1830) 343). Trigonal. $\alpha = 106° 54'$ (a : c = 1 : 0.6974). Rhomboeder r{100}, mit a{10$\bar{1}$} und t{11$\bar{1}$}. (100) : (010) = *65° 48', (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}$1) = 85° 16'. TOPSÖE (I). Positive Doppelbrechung. TOPSÖE u. CHRISTIANSEN. S. a. GROTH (*a. a. O.*, 567). D. 2.802, Mol.-Vol. 327.4. TOPSÖE (III, 17). — Ziemlich luftbeständig. VON BONSDORFF; TOPSÖE (I). Zerfällt neben $CaCl_2$ unter Verlust von 6 Mol. H_2O (gef. 12.66 %, ber. 11.77) schnell zu einem orangeroten Pulver und behält dann bei 120° konstantes Gew. Der Rest des H_2O wird unter Zers. und dunkelbrauner Färbung bei 180° abgegeben. — Gef. 3.37 % Mg, 21.55 Pt, 52.40 Br (ber. 2.62, 21.53, 52.32). TOPSÖE (I).

D. *Magnesiumplatinijodid. Magnesiumjodoplatinat.* $MgPtJ_6,9H_2O$. — Darst. entsprechend der des Ca-Salzes [S. 858]. — Krist. ungemein leicht in großen selten symmetrisch ausgebildeten Kristallen. Trigonal. $\alpha = 72° 6'$ (a : c = 1 : 1.8700). Rhomboeder r{100} mit untergeordnetem d{110}, a{10$\bar{1}$}, c{111}. (100) : (010) = *103° 36'; (100) : (111) = 65° 9'. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 2, (1869) 88 [II]; *Arch. phys. nat.* [2] 38, 297; *J. B.* 1870, 388). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 565). D. 3.458, Mol.-Vol. 302.3. TOPSÖE (III). — Gef. (im Mittel) 2.27% Mg, 16.88 Pt, 66.95 J (ber. 2.09, 17.24, 66.53). TOPSÖE (II).

E. *Magnesiumplatonitritjodid.* $MgPt(NO_2)_2J_2,8H_2O$. — Man konz. die aus $BaPt(NO_2)_2J_2$-Lsg. und $MgSO_4$-Lsg. erhaltene filtrierte Lsg. bei 60°. Abpressen. — Gelbe große sehr dünne Blätter. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] 10, (1879) XVI, 19 [I]; *J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 189). Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.4890 : 1 : 0.3724. β : 99° 29'. Dünn tafelig nach b{010} mit meist rundlich ausgebildeten Randflächen von q{011}, m{110}, d{101} klein. (110) : (010) = *64° 15'; (011) : (010) = *69° 50'; (011) : (1$\bar{1}$0) = 90° 36'; (101) : (110) = 51° 56'. Vollkommen spaltbar nach b{010}, unvollkommen nach q. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu {010}. Erste Mittellinie senkrecht zu b, um 40° im stumpfen Winkel β gegen die c-Achse geneigt; sehr großer Achsenwinkel. P. GROTH (bei NILSON (II, 43); *Z. Kryst.* 4, (1880) 499). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, *Leipzig* 1908, II. 51). — An feuchter Luft beständig; verwittert an trockner. Verliert bei 100° unter Schwärzung das H_2O. Der erhaltene Rückstand ist wegen teilweiser Zers. in $Mg(NO_2)_2$ und PtJ_2 nicht mehr völlig l. in W. Sll. in W. Die Lsg. zers. sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade teilweise. NILSON.

				NILSON.		
Mg	24	3.37	3.39	3.34		
Pt	198	27.81	27.55	27.64		
$2NO_2$	92	12.92				
2J	254	35.67			35.24	
$8H_2O$	144	20.23				20.86
$MgPt(NO_2)_2,J_2,8H_2O$	712	100.00				
$MgSO_4$+Pt	318	44.66	44.53	44.34		

III. Platin, Magnesium und Kohlenstoff. A. *Magnesiumplatooxalat.* $MgPt(C_2O_4)_2,6H_2O$. — *Bzw.* $MgC_2O_4.C_2O_4Pt,6H_2O$. — *Dunkle Modifikation.* — Darst. s. bei $H_2Pt(C_2O_4)_2,2H_2O$ [S. 336]. — Braune kupferglänzende Nadeln. Verliert bei 100° $5^1/_2$ Mol. H_2O. — Gef. 4.29% Mg, 39.07 Pt, 19.19 H_2O (ber. 4.77, 38 77, 19.68). H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **42**, (1885) X, 33).

B. *Magnesiumplatincyanide.* a) *Magnesiumplatocyanide.* a¹) $MgPt(CN)_4$. α) *Allein.* — [Hierher gehört jedenfalls auch Verb. b).] — Bibliographie bei H. C. BOLTON (*Am. Chemist* **2**, (1872) 370).

α¹) *Wasserfrei.* — Durch Erhitzen — 1. von α²) nach Darst. (1) [a] oder (3) [b] auf 280°, B. QUADRAT (*Ber. Wien. Akad.* [II] **3**, (1849) 10; *Ann.* **70**, (1849) 305 [III]), — 2. von α³) auf 200°, F. M. BAUMERT bei B. QUADRAT (*Ann.* **65**, (1848) 250 [II]), auf 200° bis 230°, C. A. MARTIUS (*Über die Cyanverbb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen* **1860**), G. WERTHER (*J. prakt. Chem.* **76**, (1859) 187), — 3. von α⁴) auf 230°, WERTHER, — 4. von α⁶) auf 200° (angewendet 235° und 240°), A. SCHAFAŘIK (*Ber. Wien. Akad.* [II] **17**, (1855) 57; *J. prakt. Chem.* **66**, (1855) 408), auf 230°. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 170 [I]). — Gelb, BAUMERT, farblos bis orangegelb, MARTIUS, WERTHER, orange. PETERS (I); SCHAFAŘIK; WERTHER; L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 1459). Fluoresziert nicht. LEVY. — Addiert in NH_3 (im Eudiometer), unter Weißwerden, 3 bzw. 4.5 Mol. (gef. 2.875 bzw. 4.602), behält davon in der Leere 2 (gef. 2 055 und 2.116) und nimmt dann von neuem 4 (gef. 4.089 und 3.939) auf. PETERS (I). Von CH_3NH_2 werden unter Weißfärbung langsam 4 Mol. (gef. 3.934) addiert, in der Leere behalten (gef. 3.891 Mol.) und dann in NH_3 noch 2 Mol. (gef. 2.191) aufgenommen. Von $(CH_3)_2NH$ werden unter Weißfärbung schnell addiert bis 3 Mol. (gef. 2.338 bzw. 2.901), in der Leere behalten 2 (gef. 2.216 bzw. 1.917), dann von neuem aufgenommen 4 (gef. 4.050 bzw. 3.976). W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* **89**, (1914) 196, 202). L. in ziemlich viel h. abs. Alkohol. SCHAFAŘIK.

		QUADRAT.		BAUMERT.	
	nach	(1, a)	(1, b)		(2)
Mg	7.42	8.03	7.71	7.38	7.28
Pt	60.60	59.68	60.07	60.51	59.81
CN	31.98				
$MgPt(CN)_4$	100.00				

Aus den für α⁶) gef. Werten ber. sich für α¹): 7.75, 7.46 und 7.28% Mg, sowie 58.21, 58.56 und 58.89 Pt, während die Formel 7.36 sowie 60.74 verlangt. Der Gehalt an Pt nähert sich dem der wasserfreien Verb. a²) (ber. 58.03%, dagegen 8.44 Mg). SCHAFAŘIK.

α²) *Mit fraglichem Wassergehalt.* — s. a. α⁶). — 1. Man gibt überschüssiges $MgCO_3$ zu $H_2Pt(CN)_4$-Lsg., erwärmt, filtriert und dampft ein. B. QUADRAT (*Ann.* **63**, (1847) 190 [I]). [Analyse s. bei α¹).] — 2. Aus $MgSO_4$ und $BaPt(CN)_4$. L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 1456). — 3. Aus $CuPt(CN)_4$ wie $Mg_6Pt_5(CN)_{22}$ [s. unter a²)], nur wird mit A. statt mit A.-Ae.-Gemisch ausgezogen. QUADRAT (III). [Analyse bei α¹).] — Nach (1) mehr rosenrot, sonst von gleicher Form wie a²). QUADRAT (I). Nach (2) rote, grün-metallisch reflektierende Kristalle. LEVY. Nach (3) aus konz. A. zuerst farblose durchsichtige Nadeln, die in dem Maße, wie der A. verdunstet, schwefelgelb und endlich fleischrot werden; aus der h. gesättigten Lsg. blutrote Kristalle. Kristallform wie bei a²). Wird beim Erhitzen schwefelgelb, später braun. QUADRAT (III). — Enthält nach dem Trocknen bei 140° noch 12.19% H_2O. QUADRAT (I).

α³) *Mit 2 Mol. H_2O.* — 1. Aus α⁴) und α⁶) bei 150°, MARTIUS, WERTHER; aus α⁶) bei 100°, SCHAFAŘIK, bei 110° [statt α⁶) wurde a²) angenommen]. BAUMERT.

—. 2. Aus der Lsg. von bei 130° getrocknetem α²) in 5 T. sd. abs. A. beim Erkalten. MARTIUS. Aus scharf entwässertem α⁶) in ziemlich viel abs. h. A. SCHAFAŘIK. — Nach (1) farblos, WERTHER; weiß. BAUMERT. Nach (2) weiße seidenglänzende Nadeln. MARTIUS; WERTHER. Weiß. LEVY (*a. a. O.*, 1459). Weiße atlasglänzende zarte verwebte Fasern. SCHAFAŘIK. Fluoresziert nicht. WERTHER; LEVY. — Wird an der Luft bald gelb [α⁴)?] und zieht sich endlich zu karminroten goldglänzenden Kristallkrusten [α⁶)?] zusammen. SCHAFAŘIK. Verliert das H_2O bei 100° nicht, BAUMERT; erst bei 200° bis 230°. WERTHER; BAUMERT; MARTIUS.

α⁴) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Diese Formel hat Verb. α⁵). WERTHER. — 1. Aus α⁶) bei 30° bis 40°. SCHAFAŘIK. — 2. Nach einer der Methoden unter α⁵). Am besten: Man läßt eine gesättigte alkoh. Lsg. langsam über H_2SO_4 verdunsten. WERTHER. — 3. Man verdunstet die k. gesättigte Lsg. von α¹) in abs. A. auf einer flachen Schale in w. trockner Luft. SCHAFAŘIK. — Gelbe ziemlich große lange platte Prismen. WERTHER. Gelblich grün. LEVY (*a. a. O.*, 1459). Citronengelbe rektanguläre charakteristisch fächerförmig gruppierte Blätter mit schön blauem Flächenschiller. Nach (3). SCHAFAŘIK. Vielleicht bestehen wie beim Ba-Salz zwei Modifikationen. LEVY (*a. a. O.*, 1456). Fluoresziert unter blauem Kobaltglas mit ebenso kräftig grünem Licht wie das Ba-Salz, zeigt aber im diffusen Tageslicht keinen bläulichen Flächenschimmer. WERTHER. Starke Fluoreszenz. LEVY (*a. a. O.*, 1459). — Völlig luftbeständig. Verliert bei 100° bis 160° 3 Mol. H_2O (gef. 12.6 und 12.4%, ber. 12.99). — Gef. H_2O-Rest (2 Mol.) 8.7 und 8.78 (ber. 8.66). Der von WESELSKY für α⁵) gef. H_2O-Gehalt paßt besser für α⁴). WERTHER.

α⁵) *Mit 6 Mol. H_2O* [?]. — Ist α⁴). WERTHER. — Aus der h. gesättigten wss. Lsg. bei höchstens 45° bis 50°, oder aus der kalt gesättigten Lsg. in abs. A. im Exsikkator. Man trocknet sofort auf Papier im Luftbad bei 45°. — Citronengelbe Kristalle, im auffallenden Licht mit blauem Flächenschiller. Wird bei 100° weiß, bei 200° orangefarbig. Ll. in W., A. und einem Gemisch von A. und Aether. P. WESELSKY (*Ber. Wien. Akad.* [II] **20**, (1856) 285).

				WESELSKY.	
Mg	24	5.537		6.112	6.024
Pt	197.4	45.547		45.511	45.271
4CN	104	23.997			
$6H_2O$	108	24.919	22.563	22.733	
$MgPt(CN)_4,6H_2O$	433.4	100.000			

α⁶) *Mit 7 Mol. H_2O.* — [Hier sind auch die kristallographischen und optischen Angaben der Prodd. eingeordnet, für die kein H_2O-Gehalt angegeben ist.] — 1. Man sättigt sd. $H_2Pt(CN)_4$ mit $MgCO_3$, nicht $Mg(OH)_2$. [Vgl. (1) unter α²).] — 2. Man dampft die Lsgg. von $K_2Pt(CN)_4$ und $MgSO_4$ ein und zieht mit A. aus. [Vgl. a. Darst. (2) von a²).] — 3. Man fällt $BaPt(CN)_4$-Lsg. mit $MgSO_4$ in kleinem Ueberschuß, verdampft die abgeklärte Fl., zieht den Rückstand mit abs. A., dem etwas Ae. beigemischt ist, aus, verdampft den Auszug, löst den Rest in W., filtriert, verdunstet in der Leere über konz. H_2SO_4 und trocknet an der Luft. SCHAFAŘIK. [Vgl. a. Darst. (1) von a²).] — Rinden von tetragonalen Prismen mit Endflächen und seltenen Flächen der Nebenpyramiden, von 2 bis 4 mm Dicke, im zurückgeworfenen Lichte dunkel metallisch-grünblau. SCHAFAŘIK. Rote Körper-, grün metallische Oberflächenfarbe. H. BAUMHAUER (*Z. Kryst.* **44**, (1908) 24); L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 1459). S. a. WALTHER (*Die Oberflächen- und Schillerfarben, Braunschweig* 1895; *Z. Kryst.* **28**, (1897) 632). Blut- bis karminrote rosettenförmig gruppierte viergliedrige Prismen mit metallisch-grünem Schiller auf den Seitenflächen, dunkellasur-

blauem auf den Endflächen. W. HAIDINGER (*Haidingers Ber.* 2, (1847) 98; *Pogg.* 70, (1847) 575; 71, (1847) 328). Das Lasurblaue ist auf allen Kristallflächen unter allen Azimuten vorhanden, aber stets senkrecht auf die Einfallebenen polarisiert; der grasgrüne Goldschiller ist senkrecht auf die Achse polarisiert. HAIDINGER. Bestätigt von E. LOMMEL (*Wied. Ann.* 8, (1879) 634; s. a. 9, (1880) 108; *Erlanger Ber.* 12, (1880) 27). Die kristallographische Hauptachse fällt mit der Achse der kleinsten optischen Elastizität zusammen. A. DESCLOIZEAUX (*Ann. Min.* [5] 11, (1857) 301). Mittlerer Brechungsindex n = 1.547 (B), 1.548 (C), 1.553 (D), W. J. GRAILICH (*Kryst. opt. Unterss., Wien und Olmütz* 1858, 112), = 1.363 (C), 1.294 (D), 1.141 (E), 0.974 (F), 0.902 (G). G. HORN (*N. Jahrb. Miner., Beil.* 12, (1898) 269). Anomale Dispersion. KUNDT (*Pogg.* 143, (1871) 267). Positive Doppelbrechung. BAUMHAUER. S. a. KUNDT bei BAUMHAUER. Im durchgehenden Licht dichroitisch; der ordentliche Strahl erscheint hell karminrot, der außerordentliche dunkel blutrot. LOMMEL. Spektroskopisch untersucht von LEVY (*a. a. O.*, 1460). Weitere optische Angaben bei W. HAIDINGER (*Pogg.* 77, 89; *J. B.* 1849, 122; *Ber. Wien. Akad.* [II] 8, (1852) 108; 15, 83; *J. B.* 1855, 51). Sehr starke rote, STOKES (*Phil. Trans.* 1853, 396; *Pogg.* 96, (1855) 541), pleochroitische Fluoreszenz. LOMMEL. Die sehr schön rote Fluoreszenz geht etwas mehr als die des Chlorophylls ins Orange, beginnt im Spektrum bei etwa 160 (45), zeigt bei D ein erstes, bei F ein zweites und bei H_1 ein drittes Maximum und wird beim Erwärmen ziegelrot, dann gelbgrün. E. HAGENBACH (*Pogg. Jubelbd.* 1874, 313). Fluoresziert nicht. LEVY. Die Fluoreszenz hängt stark vom H_2O-Gehalt ab. WERTHER (*J. prakt. Chem.* 76, (1859) 187). Ueber die Fluoreszenz s. a. W. J. GRAILICH (*Verh. Akad. Pressburg* 2, (1857) 11; *Ber. Wien. Akad.* [II] 27, 3; *J. B.* 1858, 3); C. B. GREISS (*Pogg.* 106, 645; *J. B.* 1859, 275). Durch Ra- (oder Röntgen-)Strahlen sogleich nach Entfernung des Ra scharlachrote Lumineszenz, die nur sehr wenig polarisiert ist. A. POCHETTINO (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 14, (1905) I, 506). Fluoresziert unter der Einw. von Ra nicht. LEVY (*a. a. O.*, 1456). — Orientierung der Wärmeleitfähigkeit: V. VON LANG (*Ber. Wien. Akad.* [II] 54, (1866) 163; *Pogg.* 135, 34; *J. B.* 1868, 58). — Beim Erwärmen geht die rote Farbe in Gelb über, wobei zugleich Fluoreszenz erlangt wird. Bei noch weiterem Erwärmen fast farblos. GREISS. Die roten Kristalle fangen bei 45.5° an, in lange gelbe Nadeln mit bläulichem Oberflächenschimmer überzugehen; bei 46.5° bilden sich auch hell grüne Kristalle, in die mit der Zeit die anderen sich umwandeln. Sie werden bei 87° langsam zu weißen, bleiben neben diesen bei langsamem Steigen der Temp. auf 98° (in einer Stunde) bestehen, verschwinden bei 98° schnell. In den gesättigten Lsgg. treten bei 20° bis 100° vier Hydrate auf, die sich durch ihre lebhafte Färbung voneinander unterscheiden. [Weiteres im Original.] H. BARON BUXHOEVDEN u. G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 319). S. a. TAMMANN (*Wied. Ann.* 63, (1897) 16). Ein mit der Lsg. getränkter und dann getrockneter Streifen Papier wird beim Erhitzen farblos (durch Abgabe von H_2O) und beim Erkalten wieder rot. J. SCHORAS (*Ber.* 3, (1870) 13). Ueber die Farbenumwandlung beim Erwärmen s. a. R. BÖTTGER (*J. B. Physik. Ver.* 1877/78, 14; *C.-B* 1879, 720). Anwendung zur Veranschaulichung der Dissociation eines wasserhaltigen Salzes in wss. Lsg. bei O. LEHMANN (*Z. Kryst.* 12, (1887) 377; *J. B.* 1886, 504), als sympathetische Tinte bei M. HIMLY, F. LEISER u. J. BARDTHOLDT (*Ber.* 21, (1888) 205). — Wird bei 30° bis 40° schwefelgelb [s. α^4)], bei 100° blaß rosenrot, fast weiß unter Verlust von 5 Mol. H_2O (gef. 18.25, 18.48, 18.45 u. 18.30%; ber. 19.91) [s. α^3)], bei 200° orangefarbig [s. α^1)]. SCHAFAŘIK. Geht bei 150° in α^3) über. WERTHER. Verändert sich bei heller Rotglut im bedeckten Tiegel nicht, verglimmt im offenen wie Zunder. SCHAFAŘIK. Ll. in W., A. und Aether. SCHAFAŘIK.

			nach SCHAFAŘIK.		(3)			WERTHER.
2Mg	24	5.31	5.79	5.53	5.36			5.04
Pt	198	43.81	43.48	43.96	43.37			43.30
4CN	104	23.01						
$7H_2O$	126	27.87	25.30	24.93	26.35	26.74	27.92	27.47

β) Mit Ammoniak. — S. unter α[1]).

γ) Mit Ammoniumcyanid. $(NH_4)_2MgPt_2(CN)_8,6H_2O$. — Dargestellt von SCHRÖTTER. — Kirschrote stark fluoreszierende Kristalle. L. DITSCHEINER (*Ber. Wien. Akad.* [II] 50, (1864) 375). Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.3949 : 1 : 0.6623. Große Bipyramiden mit c{001}, klein m{110}. (111) : (001) = *63° 40'; (111) : (1$\bar{1}$1) = *38° 26'; (111) : ($\bar{1}$11) = 112° 58'; (110) : (1$\bar{1}$0) = 43° 6'. Nach Messungen von DITSCHEINER: RAMMELSBERG (*Handb. Kryst., Leipzig* 1882, II, 25). — S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1906, I, 414).

δ) Mit Methylaminen. — S. unter α[1]).

ε) Mit Glycerin. $MgPt(CN)_4,C_6H_8O_3,5H_2O$. — Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.9654 : 1 : 0.4924. β = 94° 4'. Prismen von m{110} mit schmalem a{100} und b{010}, am Ende c{001}, seltener mit q{011}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *87° 50'; (110) : (001) = *87° 4'; (011) : (0$\bar{1}$1) = *52° 19'; (100) : (001) = 85° 56'. Deutlich spaltbar nach c. Negative Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen für Li-Licht senkrecht auf b, 2E = 17° 25'; für Na-Licht und brechbare Strahlen parallel b, 2E = 28° 8' Na, 55° 40' Tl. Brechungsindex β = 1.584 Na, 1.589 Tl, 1.598 bis 1,606 für Blau. Die erste Mittellinie im stumpfen Winkel β bildet mit der c-Achse folgende Winkel: Linie A: 24°, B: 26½, C: 28°, D: 30°, E: 36°, b: 40°, F: 46½, G: 68°. REUTER; bei GROTH (*a. a. O.*, 406).

a[2]) $Mg_6Pt_5(CN)_{22},19H_2O$ [?]. — Nach den hier folgenden Darstt. erhielten E. A. HADOW (*Chem. Soc. Quart. J.* 13, (1860) 108) und SCHAFAŘIK die Verb. a[1], α[6]). — 1. Man versetzt eine Lsg. der Ba-Verb. [die nach SCHAFAŘIK $BaPt(CN)_4$ ist, vgl. S. 844 u. 847] mit überschüssigem $MgSO_4$, filtriert, dampft ein, zieht mit einem Gemisch von A. und Ae. aus, läßt langsam verdunsten und trocknet an der Luft. — 2. Man verdampft die Lsg. der K-Verb. mit der von $MgSO_4$ zur Staubtrockne und verfährt weiter wie bei (1). — Kristalle, die häufig zu Rosetten gruppiert sind; im durchfallenden Licht mannigfaltig karminrot, im zurückgeworfenen grün und blau metallisch. Bei den in großen Schalen mit breiter Oberfläche sich ausscheidenden Zusammenhäufungen zeigen die äußeren fast horizontal liegenden Kristalle ihre metallisch glänzenden Seitenflächen, die nahezu senkrecht stehenden mittleren das Lasurblau der Endflächen. Ein Tropfen der Lsg. gibt beim schnellen Abdampfen auf einem Uhrglas einen grünen, metallisch glänzenden, in der Durchsicht roten Ueberzug. B. QUADRAT (*Ann.* 63, (1847) 175). Rote zarte quadratische Säulen, mit prachtvollem grünlichgelben Metallglanz nach gewissen Richtungen, in der Richtung der Achse mit karminroter, senkrecht darauf mit blutroter Farbe durchsichtig. Im polarisierten Lichte der dichroskopischen Lupe werfen die Seitenflächen das Licht mit grünem Metallglanz zurück und die Endflächen mit dunklem Lasurblau. W. HAIDINGER (*Pogg.* 68, (1846) 302; s. a. *Ber. Wien. Akad.* 2, (1849) 20; 8, (1852) 108). Beim Zerdrücken der Kristalle auf einer glatten Spiegelfläche mit einem glatten Messer erhält man ein karminrotes Pulver. Seine glatte Fläche gibt in der dichroskopischen Lupe im unteren Bilde das Lasurblau, das beim Befeuchten mit W. sogleich verschwindet. Nach dem Verdunsten des W. bleibt eine glänzende metallisch grüne Schicht, die bei durchfallendem Lichte karminrot ist und im Dichroskop ein gelbgrünes oberes und ein blaugrünes metallglänzendes unteres Bild liefert. Die Lsg. dieser Kristalle in W. ist farblos. GOTTLIEB bei HAIDINGER. Quadratische Prismen, einige kombiniert mit einer diagonalen Pyramide. [Näheres im Original.] SPRINGER bei QUADRAT. — Wird bei 35° blaß gelb, bei 100° weiß, dann beim Befeuchten mit W. an der Oberfläche wieder metallisch glänzend und in der Durchsicht rot. Verliert bei 100° 11 Mol. H_2O (gef. 18.69%), den Rest (gef. 14.57%) erst bei höherer Temp. Sll. in W. (1 T. in 3.4 T. von 16°) zur fast farblosen, nur schwach gelblichen Lsg. — Gef. in der wasserfreien Verb. 8.7% Mg, 57.8 Pt, 33.2 CN (ber. 8.8, 57.8, 33.4). QUADRAT. Die obige Formel verlangt 48.34% Pt (5% mehr als gef.) und 16.70 H_2O. Den von QUADRAT gef. 33.26 H_2O würde $Mg_6Pt_5(CN)_{22}, 47H_2O$ (ber. 33.15 H_2O) entsprechen. Diese Formel ergibt aber nur 38.80 Pt. SCHAFAŘIK.

b) *Verbindung des dreiwertigen Platins.* $MgPt(CN)_5,7H_2O$. — Wie bei der Li-Verb. [S. 818]. Behandelt man die Lsg. von $MgPt(CN)_4$ mit HNO_3, so erhält man jedesmal Kristalle von anderem Aussehen, Gemenge von $MgPt(CN)_4$ mit ganz wenig $MgPt(CN)_5$. [Näheres im Original.] — Schwärzlich violette samtartige M. aus mkr. kleinen Nadeln. Wird bei 100° grauviolett, bei 160° zeisiggrün, bei 180° weiß. Ll. in W., A. und einem Gemenge von A. und Ae. Unl. in Ae. HNO_3 und H_2SO_4 zers. — Gef. 5.344% Mg, 42.35 Pt, 25.213 H_2O (ber. 5.027, 41.349, 26.393). P. WESELSKY (*Ber. Wien. Akad.* [II] **20**, (1856) 282; *J. prakt. Chem.* **69**, (1856) 284).

C. *Magnesiumplatinichloridcyanid.* $MgPtCl_2(CN)_4,xH_2O$. — *Bzw. Chlorplatinidcyanmagnesium.* $Mg.(CN)_4.PtCl_2$. — Aus $MgPt(CN)_4$ und Cl. — Weiße schwach gelbstichige kleine wenig deutliche sll. Kristalle. N. O. HOLST (*Lunds Årsskr.* [II] **10**, (1873) VI, 38).

D. *Magnesiumplatinibromidcyanid.* $MgPtBr_2(CN)_4,xH_2O$. — *Bzw. Bromplatinidcyanmagnesium.* $Mg.(CN)_4.PtBr_2$. — Aus $MgPt(CN)_4$ und Br. — Gelbe kleine undeutliche sll. Kristalle. HOLST.

IV. **Platin, Magnesium und Kalium.** *Kaliummagnesiumplatocyanid.* $K_2MgPt_2(CN)_8,7H_2O$. — Man behandelt den Verdampfungsrückstand einer Lsg. von $MgSO_4$ und $K_2Pt(CN)_4$ mit schwachem A. [mit Ae.-A., SCHAFAŘIK]. So [spurenweise, SCHAFAŘIK] neben $MgPt(CN)_4,7H_2O$. E. A. HADOW (*Chem. Soc. Quart. J.* **13**, (1860) 108). Blaßrote monokline Kristalle mit lasurblauer Oberflächenfarbe. HADOW. [S. a. HAIDINGER; SCHAFAŘIK.] Farblose Prismen. A. RICHARD u. A. BERTRAND (*Bull. soc. chim.* [2] **34**, (1880) 630). Triklin. Pseudohexagonale Prismen von m{110}, μ$\{1\bar{1}0\}$, b{010}, am Ende c{001}, ω$\{1\bar{1}1\}$, o{111}. Beobachtet: (110):(010) = 64° 24'; $(1\bar{1}0):(0\bar{1}0)$ = 63° 37'; (110):(001) = 87°10'; $(1\bar{1}0)$:(001) = 79°36'; $(1\bar{1}1)$:(001) = 40° 53'; (111):$(1\bar{1}1)$ = 37°53'; $(1\bar{1}1):(0\bar{1}0)$ = 75° 43'; (010):(001) = 104°14'. Kirschrote Körperfarbe, Oberflächenfarbe der senkrechten Flächen blau; schwache rötliche Fluoreszenz. W. J. GRAILICH (*Kryst. opt. Unterss., Wien und Olmütz* 1858, 120). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 414). Kristallographische Daten auch bei RICHARD u. BERTRAND. Gut und leicht spaltbar. Härte sehr gering. Senkrecht zur Hauptachse beobachtet man unter dem Polarisationsmikroskop mit konvergentem Licht runde farbige von einem schwarzen Kreuz durchzogene Ringe. RICHARD u. BERTRAND. — Verliert bei 100° 5 Mol. H_2O, den Rest erst bei höherer Temp. Umkristallisieren, selbst aus einer überschüssiges $MgPt(CN)_4$ enthaltenden Lsg., zers. leicht; es schießt nur $K_2Pt(CN)_4$ an. HADOW.

			HADOW.	
K	9.36		9.41	
Mg	3.00		3.02	
Pt	47.54	47.2		47.1
CN	24.97			
$2H_2O$	4.32		4.40	
$5H_2O$	10.81		10.97	
$K_2MgPt_2(CN)_8,7H_2O$	100.00			

Platin und Beryllium.

A. *Berylliumplatonitrit. Basisch.* $BePt_2O(NO_2)_4,9H_2O$. — Man konz. die aus $BeSO_4$ und $BaPt(NO_2)_4$ erhaltene Lsg. auf dem Wasserbade ziemlich stark und läßt weiter über H_2SO_4 verdunsten; oder man dunstet in der Leere ohne Erhitzung ein, und preßt ab. — Lebhaft rote kleine Kristalle; u. Mkr. kleine Prismen mit Doppelpyramiden, einzeln oder häufiger zusammengewachsen. Nach dem Abpressen gelbrote klebrige M. Verliert

bei 100° 6 Mol. H_2O. Zwl. in k. W. zu einer lebhaft gelben Lsg., die beim Abdampfen auf dem Wasserbade N_2O_3 entwickelt. L. F. Nilson (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) VII, 28 [I]; *Nova Acta Upsal.* [I] 9ª, (1877) XV, 76 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 264 [III]).

			Nilson.			
Be	9.2	1.20	1.14			1.20
2Pt	396.0	51.62	52.30			52.12
4N	56.0	7.29		7.58		
9O	144.0	18.77				
$3H_2O$	54.0	7.04				
$6H_2O$	108.0	14.08	15.00			
$BePt_2O(NO_2)_4,9H_2O$	767,2	100.00				
BeO+2Pt	421.2	54.90	55.40	55.41	55.62	

B. *Berylliumplatinchloride.* a) *Berylliumplatochlorid. Bzw. Berylliumchloroplatinit.* $BePtCl_4,5H_2O$. — Man sättigt unreine H_2PtCl_4 mit $BeCO_3$, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, fällt H_2PtCl_6 als $(NH_4)_2PtCl_6$, konz. das Filtrat über H_2SO_4 stark und preßt ab. — Rubinrote rhomboederähnliche Kristalle. Unveränderlich an trockner Luft, bald zerfließlich an feuchter. Gibt bei 100° mit dem H_2O auch reichlich HCl ab. L. in W. in jedem Verhältnis. Nilson (I; II, 27; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 272).

			Nilson.	
Be	9.2	2.09	2.26	2.41
Pt	198.0	45.08	44.59	44.26
4Cl	142.0	32.33		
$5H_2O$	90.0	20.50		
$BePtCl_4.5H_2O$	439.2	100.00		
BeO+Pt	223.2	50.80	50.80	50.87

b) *Berylliumplatinichlorid. Bzw. Berylliumchloroplatinat.* $BePtCl_6,8H_2O$. — Thomsen gab zuerst 9 Mol. H_2O an. — 1. Man löst $Be(OH)_2$, das durch Digerieren mit Bromwasser von darin vorhandenem NH_3 gereinigt ist, in H_2PtCl_6 und krist. durch Einengen. J. Thomsen (*Ber.* **3**, (1870) 827; *Bull. soc. chim.* [2] **15**, (1871) 50 [I]). — 2. Man läßt das Gemisch sehr konz. wss. Lsgg. von $BaCl_2$ und $PtCl_4$ langsam über H_2SO_4 verdunsten. A. Welkow (*Ber.* **6**, (1873) 1288). — Bei schnellem Auskristallisieren orangefarbiges Kristallpulver, bei langsamem kurze Prismen von quadratischem oder sechsseitigem Durchschnitt, u. Mk. quadratische sechs- oder achtseitige Tafeln, seltener (anscheinend quadratische) Oktaeder. Thomsen (I). Mehr oder weniger dunkelgelbe Kristalle. Welkow. Tetragonal. Große Prismen von a{100} mit o{111}. (111):(1$\bar{1}$1) = 65°; (111):(11$\bar{1}$) = 81°. Marignac (*Arch. phys. nat.* [2] **39**, (1870) 374). S. a. Thomsen (I; *Ber.* **7**, (1874) 75 [II]); J. Rumpf bei Welkow; Haushofer (*Mikrosk. Rkk.*, *Braunschweig* 1885, 24). Nach P. Groth (*Chem. Kryst.*, *Leipzig* 1906, I, 565). In trockner Luft lange beständig ohne zu verwittern. Zerfließt an feuchter Luft. Welkow; Thomsen (II). — Verliert bei 120° 4 Mol. H_2O, den Rest erst über 200°, Thomsen (II); 4 Mol. bei 100°, bei 150° nicht mehr (gef. Gewichtsverlust bei 150° 12.90 u. 12.98% H_2O, ber. 12.76), über 150° H_2O und HCl. Welkow. — Sll., Thomsen (II); ll. in W., zll. in A., unl. in Aether. Welkow.

			Welkow.				
Be	9.4	1.66	1.98	1.69			
Pt	197.4	35.02			34.36	34.38	
6Cl	213	37.77			37.10	37.12	
$8H_2O$	144	25.55					25.63
$BePtCl_6,8H_2O$	563.8	100.00					

C. *Berylliumplatonitritjodid.* $Be_2Pt_3(NO_2)_6J_6,18H_2O$. — Der Gehalt an H_2O ist derselbe wie bei der Cero- und der Er-Verb. — Man konz. die aus $Be_2(SO_4)_3$ und $BaPt(NO_2)_2J_2$ erhaltene Lsg. bei gewöhnlicher Temp. in der Leere und preßt zwischen Löschpapier. — Gelbe vierseitige kleine Blätter. Riecht nach J. Gibt bei 100° H_2O und reichlich Dämpfe von N_2O_3 und J ab. Sll. in W. zu einer gelben Fl. L. F. Nilson (*Nova Acta Upsal.* [3] **10**, (1879) XVI, 28; *J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 197).

				Nilson	
2Be	27.6	1.39	1.43	1.39	
3Pt	594.0	29.95	29.45	29.45	
$6NO_2$	276.0	13.91			
6J	762.0	38.42			37.48
$18H_2O$	324.0	16.33			
$Be_2Pt_3(NO_2)_6J_6.18H_2O$	1983.6	100.00			
Be_2O_3+3Pt	669.6	33.76	33.55	33.36	

D. *Berylliumplatocyanid.* $BePt(CN)_4$. — Man versetzt $BaPt(CN)_4$ mit $BeSO_4$ und reinigt durch Lösen in einem Gemenge von A. und Ae. — Bei langsamem Verdampfen gekrümmte Kristalle, bei schnellem mkr. eingeschnürten Zellen ähnliche Körper. F. Toczynski (*Über die Platincyanide und Tartrate des Berylliums, Dissert., Dorpat* 1871; *Pharm. Z. Russl.* **11**, (1871) 166, 201; *Z. Chem.* [2] **7**, (1871) 276). Nicht isomorph mit dem Mg-Salz. A. Atterberg (*Bull. soc. chim.* [2] **24**, (1875) 358; *Gazz. chim. ital.* **6**, (1876) 159). Unter 30° wasserhaltig und goldgelb; bei 30° orange; bei höherer Temp. rot und grün. Toczynski.

E. *Berylliumplatinibromidcyanid.* $BePtBr_2(CN)_4,xH_2O$. — *Bzw. Bromplatinidcyanberyllium.* $Be.(CN)_4,PtBr_2$. — Aus $BaPtBr_2(CN)_4$ und $BeSO_4$. — Sehr dünne zerfließliche Tafeln. Holst.

F. *Baryumberylliumplatocyanid.* (?) — Konnte nicht erhalten werden. Doch zeigte die Ba- neben der Be-Verb. die Neigung kuglige Anhäufungen von Kristallen zu bilden. Toczynski (*a. a. O.*, 277).

G. *Magnesiumberylliumplatocyanid.* $Mg_2BePt_3(CN)_{12},16H_2O$. — Aus einem Gemenge von $MgPt(CN)_4$ und $BePt(CN)_4$. — Farblose Kristalle. — Zugleich entstehen rotgrüne dichroitische, sowie gelbe und rote Doppel-Verbb., die dem $MgPt(CN)_4$ sehr ähnlich sind und Mg und Be enthalten. — Sämtliche Prodd. sind kugelförmig gruppierte Nadeln. Toczynski (*a. a. O.*, 276).

Platin und Aluminium.

A. *Platinaluminium.* a) *Allgemeines.* α) *Darstellung.* — Wegen der großen Erhitzung beim Zusammenschmelzen beider Metalle und der sich leicht auf dem Al bildenden Schicht von Al_2O_3 sehr schwierig. — Man taucht ein Stück Al in LiCl-Lsg., trocknet allmählich, schm. im elektrischen Widerstandsofen (sodaß die LiCl-Schicht das Al völlig vor Oxydation schützt) und trägt Pt in ganz kleinen Drahtstücken ein. Chouriguine (*Compt. rend.* **155**, (1912) 156; *Rev. Mét.* **9**, (1912) 874). — Schm. Al löst Pt langsam; 6 T. nehmen 1 T. in 2 Stunden bei heller Rotglut auf. O. Brunck (*Ber.* **34**, (1901) 2735).

β) *Das System.* — Die thermische Analyse ergibt [p = % Pt, t^1 = Beginn, t^2 = Ende der Kristallisation, t^3 = Umwandlungspunkt, t^4 = Umwandlungspunkt des festen Zustands]:

p	5	10	20	30	40	50	60	70	80
t^1	648	639	695	741	788	972	1072	1164	1457
t^2	639	639	635	635	643	639	648		
t^3						772	790	787	
t^4		547	543	551					

[Im Original sind die Zahlen für Pt und Al vertauscht.] Die Legierungen mit weniger als 10% Pt scheiden danach Kristalle von Al ab. Die Kurve des Beginns der Kristallisation sinkt langsam bis zum Eutektikum B mit 9% Pt bei 639°. Die u. Mk. auf einem weißen Grund von Al erscheinenden kleinen eutektischen Blättchen enthalten Kristalle von Al und die Verb. $PtAl_3$. Vom Eutektikum an steigt die Kurve bis 787°, dem Uebergangspunkte C, oberhalb dessen sich die Verb. als nicht beständig in das Liquidum C und in eine an Pt reichere Verb. umwandelt, die sich längs des Zweiges CD ausscheidet. U. Mk. treten Kristallite von $PtAl_3$ auf, deren Menge regelmäßig bis 70.4% Pt wächst. Die Legierung mit 70.4% Pt ist völlig homogen und hat die Formel $PtAl_3$. Ueber 70% Pt steigt die Kurve der beginnenden Kristallisation schnell an. Nach Einw. von 50%ig. $FeCl_2$ bleiben u. Mk. charakteristische Kristalle eines mehr Pt als $PtAl_3$ enthaltenden Prod. zurück, die wie lange weiße Bänder aussehen. CHOURIGUINE.

γ) *Eigenschaften.* — Die weißen Legierungen mit weniger als 10% Pt sind leicht hämmerbar, weich, gut polier- und bearbeitbar. Mit wachsendem Gehalt an Pt behalten die Legierungen ihre weiße Farbe, werden aber härter. Die größte Härte haben Legierungen der Zus. $PtAl_3$, die zerbrechlich sind und leicht gepulvert werden können. Bei 70 bis 80% Pt gelb, sehr spröde und zerbrechlich. Kochen mit konz. HCl zers. zu einem bronzefarbigen kristallinischen Pulver. Aus dessen gef. Gehalt von 90.4, 93.3, 92.7 und 89.5% Pt kann eine passende Formel nicht abgeleitet werden. Bei 80 bis 90% Pt weiß, hämmerbar, gegen Säuren, außer Königwasser, beständig. CHOURIGUINE. Eine Legierung mit 5% Pt hat eine ähnliche Farbe wie 5% Ag enthaltendes Gold. TISSIER BROTHERS bei W. CAMPBELL u. J. A. MATHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 256). 5 und 10% Al ändern die Farbe des Pt nicht. Bei 30 bis 50% Pt sind die Legierungen deutlich gelb. CAMPBELL u. MATHEWS. — Legierungen von Pt mit Al der D.° 20.46 bzw. 20.72 haben die spez. elektrischen Widerstände bei 0° $s_0 \times 10^3 = 25.3$ bzw. 21.2 mit den Temp.-Koeffizienten α_0^{100} (für 0° bis 100°) = 0.85 bzw. 1.56 und α_0^{357} (für 0° bis 357°) = 1.32 bzw. 1.50. C. BARUS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **36**, (1888) 434). — Al, das eine gewisse Menge Pt enthält, ist unveränderlich. HÉLOUIS (*Franz. P.* 93259 (1871); *Ber.* **6**, (1873) 42; *Bull. soc. chim.* [2] **19**, (1873) 43). Mit einer Schicht Pt auf galvanischem Wege bedecktes Al zers. W. unter Umständen schon bei 100°. [Zahlen im Original.] J. H. GLADSTONE u. A. TRIBE (*Phil. Mag.* [4] **50**, (1875) 284; *C.-B.* **1876**, 100).

b) *Verbindungen.* α) Pt_4Al(?). — Entsteht anscheinend, wenn man aus einer Legierung den Ueberschuß an Al fortlöst. Lange nadelförmige Kristalle. — Gef. 95.65% Pt, 4.35 Al. CAMPBELL u. MATHEWS.

β) $PtAl_3$. — S. a. unter a, β). — Leicht beim Lösen der Legierungen mit 10 bis 70% Pt in 5%ig. HCl. — Schwarzviolette Kristalle von oktaedrischen Dendriten, u. Mk. an verschiedenen Stellen goldgelb, wenn man sie im schiefen Licht betrachtet. Luftbeständig. Unl. in den gewöhnlichen Säuren. — Gef. 70.4, 70.6 und 69.2% Pt (ber. 70.5). CHOURIGUINE.

γ) Pt_3Al_{10}. — Bleibt beim Behandeln der Legierung aus 1 T. Pt und 6 T. Al [s. unter a, α)] mit 2%ig. HCl zurück. — Bronzeglänzende derbe Kristalle von undeutlicher Struktur. D. 6.688. HCl löst fast sämtliches Al heraus. — Gef. 68.25% Pt, 31.75 Al (ber. 68.32, 31.68). BRUNCK.

B. *Aluminiumplatonitrite.* a) *Basisch.* $AlPt_2O(OH)(NO_2)_4.5H_2O$. — Man konz. die durch Umsetzung äq. Mengen von $BaPt(NO_2)_4$ und $Al_2(SO_4)_3$ erhaltene Lsg. ziemlich stark auf dem Wasserbade und verdunstet weiter

über H_2SO_4. Abpressen. — Lebhaft orangerote sehr kleine feine Nadeln; zur Analyse zwischen Löschpapier gepreßt, klebrige M. Verliert bei 100° beträchtlich H_2O. Wl. in k. W.; ll. in w. W. und in A. mit orangeroter Farbe. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 28 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9[a], (1877) XV, 78 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 265 [III]).

			NILSON.
2Al	55	3.76	3.52
4Pt	792	54.22	54.29
8N	112	7.66	
19O	304	20.81	
$11H_2O$	198	13.55	
$Al_2Pt_4O_2(OH)_2(NO_2)_8,10H_2O$	1461	100.00	
$Al_2O_3+Pt_4$	895	61.26	61.08

b) *Normal.* $Al_2Pt_3(NO_2)_{12},14H_2O$. — Man verdunstet die durch Zers. von $Al_2(SO_4)_3$ mit der aeq. Menge $BaPt(NO_2)_4$ in der Hitze erhaltene Lsg. über H_2SO_4 und preßt ab. — Farblose ziemlich große dem Aussehen nach kubische Kristalle. Leicht durch a), das sich stets, wenn auch nur spurenweise, gleichzeitig bildet, etwas rot gefärbt. Ziemlich luftbeständig. Bei 100° unter Entw. rotgelber Dämpfe zers. NILSON.

			NILSON.	
2Al	55	3.78	3.59	3.56
3Pt	594	40.88	41.09	41.17
$12NO_2$	552	38.00		
$14H_2O$	252	17.34		
$Al_2Pt_3(NO_2)_{12},14H_2O$	1453	100.00		
Al_2O_3+3Pt	677	47.97	47.81	47.82

C. *Aluminiumplatinisulfat.* — Wss. $AlCl_3$ erzeugt in $Pt(SO_4)_2$ einen braunen gallertartigen Nd., der zu einem schwarzen glänzenden luftbeständigen Pulver austrocknet. — Gibt beim Glühen nur H_2O (gegen 27 %) ab. Unl. in W. und in k., höchst wl. in h. Mineralsäuren. E. DAVY.

D. *Aluminiumplatinchloride.* a) *Aluminiumplatochlorid.* $AlPtCl_5,10^1/_2H_2O$. — 1. Aus 1 Mol. $AlCl_3$ und 1 Mol. H_2PtCl_4. — 2. Aus dem Filtrate von $Al_2(SO_4)_3$ und $BaPtCl_4$. — Große glänzende vierseitige Prismen. An der Luft bald zerfließlich. Schm. bei 100° unter langsamer Abgabe von $9^1/_2$ Mol. H_2O. NILSON (I, 35; II, 16; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 280).

			NILSON.		
			nach (1)		(2)
2Al	55	4.65	4.73	4.44	4.35
2Pt	396	33.45	33.33	33.46	34.17
10Cl	355	29.98			
$2H_2O$	36	3.04			
$19H_2O$	342	28.88	28.85	28.78	
$Al_2Pt_2Cl_{10},21H_2O$	1184	100.00			
Al_2O_3+2Pt	499	42.15	42.18	41.78	42.67

b) *Aluminiumplatinichlorid.* $AlPtCl_7,15H_2O$. — Man gibt zu einer Lsg. von Al in HCl eine genügende [nicht überschüssige, W. F. SALM-HORSTMAR (*Pogg.* 99, (1856) 638; *J. prakt. Chem.* 70, (1857) 121)] Menge H_2PtCl_6, konz., läßt über H_2SO_4 verdunsten und preßt zwischen Papier. A. WELKOW (*Ber.* 7, (1874) 304). — Citronengelbe strahlige M. Die durch Anhauchen zum teilweisen Zerfließen gebrachte liefert größere vier- oder sechsseitige Säulen mit schiefer Endfläche oder Tafeln. SALM-HORSTMAR. Orangegelbe säulenförmige bis 12 mm lange Kristalle. Nach SCHRAUF triklin. a:b:c=1:0.6418:0.5373. $\alpha=92°0'$; $\beta=91°35'$; $\gamma=90°50'$. Flächenreiche Kristalle mit a{100}, B{010} M{100}, N{210}, R{310{, m{1$\bar{1}$0}, n{2$\bar{1}$0}, r{3$\bar{1}$0}, α{101}, τ{$\bar{1}$12}, π{$\bar{3}$23}, σ{$\bar{3}$11}. Prismatisch

nach N, R, m und d. Nur angenäherte Messungen: a : B = 89° 7′; a : R = 27° 15′; a : r = 27° 42′; a : M = 56° 41′; a : m = 58° 0′; d : r = 65° 3′; d : m = 76° 24′; d : R = 63° 9′; N : a = 37° 40′; N : d = 65° 54′; n : d = 68° 27′; B : σ = 66° 47′; B : π = 62° 26′; B : τ = 69° 45′. [S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, *Leipzig* **1906**, I, 570).] WELKOW. — Langsam zerfließlich, SALM-HORSTMAR, an feuchter Luft; an gewöhnlicher längere Zeit, an trockner völlig haltbar. WELKOW. — Wird bei mäßigem Erhitzen schwarz, beim Erkalten rot. SALM-HORSTMAR. Schm. bei 52° und erstarrt bei derselben Temp. Verliert bei 120° 12 Mol. H_2O (gef. 29.12 %, ber. 29.04), den Rest erst über 200° unter gleichzeitiger Zers. — Sll. in W. und A.; unl. in wasserfreiem Ae. Die Lsg. entwickelt mit Zink H unter völliger Abscheidung des Pt und nach einiger Zeit auch von $Al(OH)_3$. WELKOW.

			WELKOW.
2Al	548	3.68	3.95
2Pt	396	26.62	26.29
14Cl	497	33.40	33.33
$30H_2O$	540	36.30	36.58
$Al_2Pt_2Cl_{14},30H_2O$	1981	100.00	100.15

E. *Aluminiumplatonitritjodid.* $Al_2Pt_3(NO_2)_6J_6.27H_2O$. — Aus der durch Zers. von $Al_2(SO_4)_3$ mit $BaPt(NO_2)_2J_2$ bei gewöhnlicher Temp. erhaltenen Lsg. bei Sirupkonsistenz. Abpressen. — Gelbe sehr feine Nadeln. Eigenschaften wie die der Be-Verb. [S. 872]. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] **10,** (1879) XVI, 29; *J. prakt. Chem.* [2] **21,** (1880) 198).

				NILSON.	
2Al	55	2.53		2.37	
3Pt	594	27.34		27.73	
$6NO_2$	276	12.70			
6J	762	35.07			36.19
$27H_2O$	486	22.36			
$Al_2Pt_3(NO_2)_6J_6.27H_2O$	2173	100.00			
Al_2O_3+3Pt	697	32.08	31.99	32.16	

F. *Aluminiumplatocyanid.* $2Al(CN)_3,5Al_2Pt_3(CN)_{12}$. [?] — Ist wahrscheinlich *Kaliumaluminiumplatocyanid.* [S. unter H.] C. A. MARTIUS (*Ueber die Cyanverbb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen* 1860, 46). — Man verdampft wss. Lsgg. von $K_{12}Pt_5(CN)_{22}$ und $Al_2(SO_4)_3$ zur Trockne, zieht mit sehr starkem A. aus und läßt verdunsten. — Gelbe sternförmig gruppierte Kristalle. Sehr zerfließlich unter Grünfärbung. Wird bei 100° rotbraun. Verbrennt bei höherer Temp. wie Zunder. B. QUADRAT (*Ann.* **63,** (1847) 178). [Analysen fehlen.]

G. *Aluminiumplatinibromidcyanid.* $Al_2Pt_3Br_6(CN)_{12}.22H_2O$. — *Bzw. Bromplatinidcyanaluminium.* $Al_2.(CN)_{12}.3PtBr_2.22H_2O$. — Aus $BaPtBr_2(CN)_4,5H_2O$ und $Al_2(SO_4)_3$. — Ueber H_2SO_2 erst aus stark konz. Lsg. große rechtwinklige Tafeln, deren Pulver gelb, in wasserfreiem Zustande rötlich ist. Zerfließlich. Verliert bei 150° Br. — Gef. 2.92% Al, 32.24 Pt, 25.82 Br (ber. 2.99, 32.23, 26.18). N. O. HOLST (*Lunds Årsskr.* [II] **10,** (1873) VI, 32).

H. *Kaliumaluminiumplatocyanid* [?]. — Entsteht vermutlich nach F. — Die farblose Lsg., die durch Ausfällen von $BaPt(CN)_4$ mit $Al_2(SO_4)_3$ erhalten wird, liefert beim Verdampfen weiße Blättchen mit blauem Flächenschiller, während aus der Mutterlauge auf Zusatz von K_2CO_3 ein gelbes Salz krist. MARTIUS.

Platin und Titan.

Platintitan. — Ti fängt schon bei 400° an, sich mit Pt zu legieren. J. KOENIGSBERGER u. K. SCHILLING (*Ann. Phys.* [4] **32,** (1910) 181).

Platin und Silicium.

A. *Platinsilicide.* a) *Von keiner bestimmten Formel.* — 1. Si verbindet sich nicht mit dem Pt eines glühenden Tiegels. BERZELIUS (*Pogg.* 1, (1824) 220). Schon bei Rotglut schm. der Tiegel oberflächlich; bei Weißglut wird er durch die ganze M. glänzend kristallinisch und zwischen den Fingern zerdrückbar. C. A. WINKLER (*J. prakt. Chem.* 91, (1864) 203). Si greift Pt bei hoher Temp. sehr leicht an. [Einzelheiten im Original.] H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 49, (1857) 62). Si vereinigt sich leicht mit Pt zu Prodd., die leichter schmelzbar als das Metall sind. P. LEBEAU u. A. NOVITZKY (*Compt. rend.* 145, (1907) 241; *J. Four él.* 267, (1908) 5). Das Legieren beginnt schon bei 400°. J. KOENIGSBERGER u. K. SCHILLING (*Ann. Phys.* [4] 32, (1910) 181). Bei voller Rotglut vereinigt sich graphitisches Si mit Platin. Noch leichter erhält man ein Silicid (mit 10% Si), wenn man ein Gemisch von amorphem Si und Platinschwarz unter einer Schicht von K_2SiFl_6 im geschlossenen Tiegel erhitzt. H. N. WARREN (*Chem. N.* 60, (1889) 5; 67, (1893) 303). — 2. bis 8. Aus SiO_2 (oder Silikaten) und Pt. — 2. Bei Einw. des elektrischen Stroms auf im Platintiegel geglühtes SiO_2 tritt Verpuffung ein, und der Tiegel wird unter B. von Platinsilicid durchbohrt. LAPSCHIN u. TICHANOWITSCH (*Bull. Acad. Pétersb.* 4, 81; *J.-B.* 1861, 51). — 3. Wie bekannt, legiert sich Pt mit Si, wenn man SiO_2 in Ggw. reduzierender Stoffe im Platintiegel glüht. — 4. Bringt man in ein Gemenge von C und SiO_2 bei Kirschrotglut Pt in Stücken oder als Schwamm, so verbindet sich das Pt mit dem Si in dem Maße wie es durch die Kohle in Freiheit gesetzt wird, reduziert selbst aber nicht. Gef. 2.52, 2.23, 2.77, (D.$^{14.5}$ 19.44) 3.67, 4, (D.^{18} 19.0) 5.93, bei wiederholtem Schmelzen 6 bis 7% Gewichtzunahme des Pt. J. B. BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* 82, (1876) 591; *Ann. Chim. Phys.* [5] 8, (1876) 147 [II]). Aehnliches tritt ein, wenn SiO_2 und C nicht gemischt sind. BOUSSINGAULT (II, 159). — 5. Pt ist zwischen Kohlenpulver, nicht zwischen Lampenruß, in starkem Essenfeuer schmelzbar, wobei es aus der Kohle $^1/_2$% Si aufnimmt, BERZELIUS, J. B. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 16, (1821) 5; *Schw.* 32, (1821) 483 [I]), nicht, wie COLLET-DESCOTILS (*Ann. Chim.* 67, (1808) 89) annahm, infolge der B. von Carbid. BOUSSINGAULT (I). — 6. Wird Platinblech zwischen Kohlenstaub 4 Stunden lang einem Essenfeuer ausgesetzt, das kein Schmelzen bewirkt, so dringt Si in das Pt ein und macht es matt. BOUSSINGAULT (I). Platinbleche, die in einem glasierten, mit Zuckerkohle ausgekleideten Porzellantiegel auf Weißglut erhitzt werden, schweißen sich ohne Gew.-Zunahme zusammen. Nimmt man einen Tontiegel, so wird das Pt an der Oberfläche rauh, schm. an den Rändern und vergrößert sein Gew. Wird das Pt senkrecht in die Achse des mit Zuckerkohle gefüllten Tontiegels gestellt, so schm. es unter 2% Gew.-Zunahme. (Sollte der Tiegel Feuergase durchlassen, die reduziertes Si mit sich führen?) BOUSSINGAULT (II, 155). Pt kann dabei bis 2.2 und 5.9% seines Gew. an Si aufnehmen. DITTE (*Leçons sur les métaux* 1891, I, 149) bei L. BARADUC-MULLER (*Rev. Mét.* 7, (1910) 757). So erklärt sich die Beobachtung von PRECHTL (*Gilb.* 58, (1818) 112), daß Pt im starken Essenfeuer schm. und ein Korn von D. 17.7 liefert, das, besonders in der Hitze, nicht gut schweißbar ist. Das Si wird von den Gasen (CO) übertragen. BOUSSINGAULT (II, 175). Dabei scheint der N eine Rolle zu spielen, vielleicht durch B. eines Siliciumnitrids. Denn bringt man eine Spirale aus dünnem Pt-Blech in einen kleinen Tiegel aus Retortenkohle, verschließt diesen mit einem ebensolchen Deckel, setzt ihn in einen feuerfesten Tiegel, drückt den Zwischenraum voll Ruß und erhitzt $1^1/_2$ Stdn. in einem guten Windofen auf Weißglut, so nimmt das Platin Si auf. Mengt man aber dem Ruß TiO_2 bei, so nimmt das Pt nicht an Gew. zu. Freies Si ist zu wenig flüchtig, als daß es aus der Entfernung auf Pt wirken könnte; es muß aus SiO_2 reduziert werden. Denn legt man auf krist. Si eine Scheibe aus Retortenkohle, darauf Pt, schließt das Ganze in einen Kohlentiegel ein, umgibt diesen mit TiO_2 enthaltendem Gestübbe und erhitzt $1^1/_2$ Stdn. auf helle Weißglut, so nimmt das Pt nur sehr wenig an Gew. zu und ändert seine Eigenschaften nicht, während es schm. und schwerer wird, wenn man das Si durch geglühtes SiO_2-Pulver ersetzt. P. SCHÜTZEN-

BERGER u. A. COLSON (*Compt. rend.* 94, (1882) 1711). [S. a. die Darst. von Pt_2Si und Pt_3Si_2.] — 7. Pt, das in H mit SiO_2 erhitzt wird, nimmt Si auf. BOUSSINGAULT (II, 164). — 8. Platinwiderstandsdrähte in Porzellanschutzröhren werden bei hohen Tempp. durch Einw. von H verändert und zerstört, indem der H aus dem SiO_2 des Porzellans Si frei macht und dieses das Pt angreift. L. HOLBORN u. W. WIEN (*Wied. Ann.* 56, (1895) 381). Platinsilicid bewirkt die Leitung bei Widerstandskörpern, die nach Verss. von KÜCH durch Mengen von Ton mit pulverförmigem Pt (meist 10 bis 15% am geeignetsten), Formen zu dünnen Stäben und Erhitzen in reduzierender Atm. bis zum beginnenden Schmelzen (etwa 1250°) erhalten werden. W. C. HERAEUS (*Z. Elektrochem.* 6, (1899) 44). Mit $PtCl_4$ durchtränkte und dann geglühte Tonröhren sind als Potentialskalen benutzt worden. OSTWALD (*Z. Elektrochem.* 6, (1899) 46). Beim starken Erhitzen von Topas im Platintiegel, der in einen Graphittiegel eingesetzt war, schmolz das Pt und wurde in eine brüchige schmelzbare M. mit 1.61 % Si umgewandelt. C. G. MEMMINGER (*Am. Chem. J.* 7, (1885) 172). Die Bedingungen, unter denen aus Silikaten das leicht schm. Silicid bei Hellrotglut gebildet wird, sind Ggw. von reduzierenden Gasen (wie CO), von $SiFl_4$ und einer Base (wie MgO). $SiFl_4$ und CO oder $SiFl_4$ und MgO erzeugen es nicht. F. P. MILES (*Am. Chem. J.* 8, (1886) 428). — 9. Reduziert man im Platintiegel $SiFl_4$ durch K, so dringt das Si da in den Tiegel tief ein, wo ihn das K berührt. BERZELIUS.

Nach (1) mit 10 % Si speisgrau, sehr spröde und hart, schmelzbar bei beginnender Weißglut. WINKLER. Spröde, von kristallinischem Bruche, schmelzbar in Rotglut, wl. in Säuren. WARREN. Nach (5) und (6) grauweiß, von körnigem Bruche, schwer zu schneiden und zu feilen; so hart, daß es Pt und Fe ritzt; durch schnelles Abkühlen nicht härtbar. Berstet in der Kälte bald unter dem Hammer, ist in der Glühhitze völlig spröde. Läßt sich weder durch Erhitzen bei Zutritt von Luft, noch durch Zementieren mit MnO_2 dehnbar machen. Nach (5) von D. 20.5, BOUSSINGAULT (I), 18.3, BERZELIUS; nach (6) 17.5 bis 18.0. BOUSSINGAULT (I). Pt mit 5% Si schm. leicht im Schmiedefeuer. DITTE (*a. a. O.*, 146). — Der elektrische Widerstand der nach (8) hergestellten Körper nimmt mit steigender Temp. bis zur Weißglut zu, dann ab und wird dabei zugleich auch bei niedriger Temp. kleiner. Die M. beginnt bei Rotglut zu erweichen und hat dann nur verhältnismäßig geringe Lebensdauer. Fäden aus der M. von 16 cm Länge und 1/3 mm Durchmesser kommen durch 40 bis 50 Watt bei 110 Volt auf helle Rotglut, während dieselbe Wirkung bei Pt nur durch einen 1 bis 1.5 m langen Draht von 0.03 mm Durchmesser zu erzielen ist. HERAEUS. Die Leitfähigkeit wird durch Ueberlastung jedesmal besser. KÜCH (*Z. Elektrochem.* 6, (1899) 46). — L. in Königswasser schwieriger als Pt unter Abscheidung einer dicken Kruste von gallertartigem SiO_2 (1%). BOUSSINGAULT (I).

b) *Bestimmte Verbindungen.* α) Pt_2Si. — 1. Man erhitzt einen in Ruß eingepreßten Pt-Draht in einem Tontiegel, der mit Kohle umkleidet ist, lange im Schmiedefeuer. A. COLSON (*Compt. rend.* 94, (1882) 27). [Die Erklärung der Erscheinung s. bei (6) unter a).] Die B. erfolgt langsam schon unter 1000°. SCHÜTZENBERGER u. COLSON. — 2. Man erhitzt Pt mit 8% bis 10% seines Gew. an Si im Kohlenschiffchen im Kohlenrohr im elektrischen Ofen. Bei Anwendung von nur 5% Si erhält man eine weiße, ziemlich leicht zerbrechliche Schmelze, die von zahlreichen kristallinischen Streifen von Silicid durchfurcht ist. Diese lassen sich vom überschüssigen Metall nicht trennen. E. VIGOUROUX (*Compt. rend.* 123, (1896) 117; *Ann. Chim. Phys.* [7] 12, (1897) 189). — 3. Aus PtSi und Sn. [Weiteres s. unter δ).] LEBEAU u. NOVITZKY. — Kristallinisch. COLSON. Weiß, stark kristallinisch, sehr spröde, nicht hämmerbar. D.[18] 13.8. Löst Si. Chlor greift in der Hitze an. Gasförmige Säuren nehmen das Si mit sich und hinterlassen Pt; fl. oder gel. Säuren wirken selbst konz. nicht ein. Nur Königswasser zers. unter B. von $PtCl_4$ und SiO_2 nebst geringen Mengen von krist. Si. Geschm. Alkalihydroxyde und h. wss. KOH wirken wenig ein. VIGOUROUX.

	Vigouroux.		
Pt	93.32	93.08	93.40
Si	6.68	6.92	6.95
Pt_2Si	100.00	100.00	100.35

β) Pt_3Si_2. — Man verfährt mit Ruß, der 60% gefälltes SiO_2 enthält, wie bei α). Mehr Si scheint unter diesen Bedingungen nicht aufgenommen zu werden. — Kristallinisch. D. 14.1. Schm. etwa beim Schmp. des gewöhnlichen Glases. Colson.

γ) Pt_4Si_3. — Man erhitzt Platinschwamm und fein gepulvertes krist. Si zu gleichen Teilen oder 2:1 unter einer Kohlendecke in einem mit Kohle ausgekleideten oder Retortenkohlen-Tiegel auf helle Rotglut. Lebhafte Rk. unter Emporschleudern von (hauptsächlich) Si. — Weiße metallisch aussehende kristallinische Schmelze. Leicht zu pulvern. Königswasser zers. das Pulver langsam, aber vollständig. — Gef. 90.50% Pt [aus der Differenz?], 9.50 Si. A. Guyard (H. Tamm) (*Bull. soc. chim.* [2] 25, (1876) 511).

δ) PtSi. — 1. Unmittelbar aus den Bestandteilen bei Si-Ueberschuß. E. Vigouroux (*Compt. rend.* **145**, (1907) 377 [II]). — 2. Man schm. 24 g Pt aus $(NH_4)_2PtCl_6$ mit 10.5 g Si oder 15.5 g dieser Legierung mit 10 g Si im MgO-Schiff, das in einem von H durchströmten Porzellanrohre steht, 30 Min. im Schloesing'schen Ofen, behandelt die Könige, die je einige g weniger wiegen als die Summe ihrer Bestandteile und 14 bzw. 48% freies Si enthalten, mit KOH und entfernt einen SiO_2-Ueberzug durch verd. HFl. Vigouroux (*Procès-verbaux des séances de la Soc. des Sci. phys. de Bordeaux, 11. Juli* 1907 [I]; II, 376). — 3. Man erhitzt ein zu Pastillen gepreßtes Gemenge aus fein verteiltem Si und Platinschlamm zu gleichen Teilen entweder (a) im Ofen von Fourquignon-Leclerc in einem Kohlentiegel, der in einen Porzellantiegel eingefüttert ist, 30 Min. auf helle Rotglut, oder (b) in einem elektrischen Widerstandsofen 5 Min. mit 250 Amp., wobei durch die Wärmeentw. die Temp. bis zum Schmelzen der M. steigt, und entfernt aus dem König, der wie Si aussieht, das krist. Si, mit dem die Verb. untermischt ist, durch verd. KOH. Lebeau u. Novitzky. — Bruchstücke mit zuweilen ebenen Flächen, aber ohne charakteristische Kristallform. Aus Schmelzen mit niedrigerem Schmp. krist. zu erhalten. Besser als Kupfersilicid, Pb, Sn und Al eignet sich Ag. Schm. man im elektrischen Ofen 2 g Pt, 10 g Si und 10 g Ag und behandelt abwechselnd mit verd. NaOH und HNO_3, so erhält man sehr feine, zuweilen völlig verfilzte Prismen. D^{15}. 11.63. Schmp. etwa 1100°. Lebeau u. Novitzky. — Schm. Al dissoziiert, schm. Cu entzieht das Si. Nach dem Schmelzen von 4.5 g mit 15 g Al und Behandeln mit 10%ig. HCl erhält man 91.20% des Si in freiem Zustande, nach dessen Entfernung durch verd. KOH 1.5% verbundenes Si und als Rest Pt. Cu (10 g auf 1 g) liefert einen wie Cu aussehenden Barren, der nach lebhaftem Angriff durch 10%ige HNO_3 einen schwarzbraunen Rückstand mit 99.48% Pt und Spuren von gebundenem Si hinterläßt. Cu_4Si scheint sich zu verbinden. [S. bei Cu_2PtSi.] Vigouroux (II, 377). Sn dissoziiert und gibt ein Gemenge von prismatischen und blättrigen Kristallen und von freiem Si. — Der mit KOH gewaschene Rückstand ist Pt_2Si (gef. 7.4% Si, ber. 6.78). Die chemischen Eigenschaften ähneln denen des Pt, nur greifen Oxydationsmittel leichter an. Schm. KOH, NaOH, Na_2O_2, Alkalinitrate und -karbonate reagieren heftig und bringen zuweilen die Verb. zum Erglühen. HNO_2, H_2SO_4, HFl und HCl wirken nicht ein. Königswasser löst vollständig. Bromhaltige HCl greift k. langsam, h. ziemlich schnell an. Lebeau u. Novitzky. — [Die Angaben von Lebeau u. Novitzky sind zum Teil, ohne Namennennung, in *Eng. Min. J.* 84, (1907) 494 und in *Mineral Ind.* **16**, (1908) 786 übernommen worden. P.]

		Lebeau u. Novitzky.				
			(3, a)			(3, b)
Pt	87.30	87.14		87.19	86.42	
Si	12.70	12.76	12.51	12.59	12.68	12.74
PtSi	100.00	99.90		99.78	99.10	

Die Analyse [deren Ergebnisse nicht angegeben sind] führt zu der Formel. Vigouroux (II, 377).

ε) $PtSi_{12}$. — Man schm. Pt mit überschüssigem Si unter Kryolith. Das Si, das sich nicht verbindet, bleibt in Form von Flittern in der Schlacke. Winkler. So werden je nach der Menge des Si Legierungen von jeder beliebigen Formel entstehen. Guyard. — Weiß, auf dem Bruche grau, deutlich kristallisch. Winkler.

			Winkler.
Pt	198	37.08	37.03
12Si	336	62.92	62.97
$PtSi_{12}$	534	100.00	100.00

B. *Platosilikate* [?]. — Das aus Knallplatin erhaltene niedere Oxyd [S. 249] gibt beim Schmelzen mit Glaspulver ein dunkelbraunes Glas. E. Davy (*Schw.* **31**, (1821) 353). — Ein Gemenge aus 1 T. Pt-Schwamm und 3 T. eines Flusses aus 3 T. Mennige, 1 T. Sand und $^1/_2$ T. geschm. Borax dient zum Graufärben von Porzellan. Salvétat (*Ann. Chim. Phys.* **25**, (1824) 342).

C. *Platinisilicofluoride.* — Die gelbe Lsg. von PtO_2,xH_2O in H_2SiFl_6 trocknet zu einem gelbbraunen Gummi ein, das beim Wiederauflösen in W. etwas braunes basisches Salz zurückläßt. Berzelius (*Pogg.* **1** (1823) 1). — Nach L. Wöhler (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 435) dargestelltes PtO_2,xH_2O [S. 256] ist frisch ll. in 5%ig. und stärkerer H_2SiFl_6. Die gesättigten Lsgg. trüben sich beim Verd. mit W. oder beim Erwärmen unter Abscheidung eines voluminösen, an PtO_2 reichen Nd. Mit einem großen Ueberschuß an H_2SiFl_6, zur möglichsten Vermeidung von Hydrolyse, hergestellte Lsgg. hinterlassen beim Eindunsten bei höchstens 30° einen klaren rotbraunen Sirup, dem sich weder in der Leere über geschm. KOH noch bei 100° das gesamte in ihm enthaltene H_2O entziehen läßt. Der bei starkem Trocknen aus dem Sirup gebildete rote Körper (I) wird bei 150° dunkel, bei 170° schwarz und entwickelt bei Rotglut durch Rk. von frei gewordenem Fl (aber nur in sehr geringer Menge) mit dem H_2O Ozon. Auch durch einmalige (II) oder dreimalige (III) 24 Stunden dauernde Einw. von wasserfreier HFl auf das Prod. I läßt sich der Gehalt an Fl in Form von $SiFl_6$ nicht steigern, geht vielmehr zurück. — Es wurden gef. (O aus der Differenz) in g:

	Substanz	Pt	Si	Fl	H_2O	O
I	0.4978	0.2933	0.0167	0.0535	0.0935	0.0408
II	0.4513	0.3005	0.0085	0.0159	0.0793	0.0471
III	0.5291	0.3355	0.0044	0.0056	0.1293	0.0543

Demnach war die Zus. der Prodd.: I. 0.32 $PtSiFl_6$, 0.68 PtO_2, 0.07 SiO_2, 3.42 H_2O; II. 0.09 $PtSiFl_6$, 0.91 PtO_2, 0.10 SiO_2, 2.85 H_2O; III. 0.029 $PtSiFl_6$, 0.971 PtO_2, 0.06 SiO_2, 4.16 H_2O. O. Ruff (*Ber.* 46, (1913) 923).

Platin und Chrom.

I. Platin und Chrom allein, mit Sauerstoff, mit Stickstoff und mit Schwefel.

A. *Platinchrom.* — Man schm. Pt auf CaO vor der H-O-Flamme nieder und fügt Cr hinzu. Nach dem Abkühlen wird ausgewalzt und zu Draht gezogen. — Spez. elektrischer Widerstand bei 0° (s_0) und Temp.-Koeffizienten (α) für Legierungen mit verschiedener D.:

D.°	20.91	20.76	20.51	20.16
s_0	27.4	31.1	40.9	52.4
$10^3 \times \alpha_0^{100}$	1.14	0.95	0.65	0.56
$10^3 \times \alpha_0^{357}$	1.06	0.87	0.62	0.49

C. Barus (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 36, (1888) 434). Nach den spez. Geww. handelt es sich um Legierungen mit 3, 4, 6 und 8% Cr. Obige Zahlen deuten darauf hin, daß feste Lsgg. (wohl auch bei den chromreichsten Legierungen) vorliegen. W. Guertler (*Metallographie, Berlin* 1912, I, 368).

B. *Platinichromat.* — K_2CrO_4 erzeugt in H_2PtCl_6-Lsg. einen dunkelroten, beim Trocknen ziegelrot werdenden Nd., Thomsen, der wohl Beimengungen von K_2PtCl_6 enthält. S. M. Jörgensen (*ds. Handb.*, *6. Aufl.*, III, 1187).

C. *Platinchromate-Ammoniak.* a) *Platochromate-Ammoniak.* α) $PtCrO_4,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4]CrO_4$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 453.

β) $PtCr_2O_7,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4]Cr_2O_7$ auf S. 453.

b) *Platinidichromat-Ammoniak. Basisch.* $Pt(OH)_2Cr_2O_7,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)_2]Cr_2O_7$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken), S. 664.

c) *Amidoplatinidichromat-Ammoniak. Basisch.* $Pt(OH)(NH_2)Cr_2O_7,3NH_3$. — S. $[(OH)(NH_3)_2Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3(OH)]Cr_2O_7$ bei den mehrkernigen Platinamminsalzen, S. 741.

D. *Chromiplatonitrit. Basisch.* $CrPt_2O(OH)(NO_2)_4,12H_2O$. — Aus der konz. aus $Cr_2(SO_4)_3$ und $BaPt(NO_2)_4$ erhaltenen Lsg. Ohne Erhitzen bereitete Lsgg. trocknen nach dem Verdunsten in der Leere über H_2SO_4 zu einem violetten Sirup und endlich zu einer glasigen M. ein, die nicht näher untersucht wurde. — Rote kleine Kristalle, völlig ähnlich $BePt_2O(NO_2)_4,9H_2O$ [S. 870]; nach dem Trocknen durch Abpressen klebrige dunkelrote M. Verliert bei 100° 9 Mol. H_2O (gef. 18.49%, ber. 18.38) unter Hinterlassung eines gelbgrünen blasigen Rückstands. W. löst grünlich violett. L. F. Nilson (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 29 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9ᵃ, (1877) XV, 79 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 267).

	Berechnet		Nilson. Gefunden	
2Cr	105	5.96	5.80	
4Pt	792	44.93	44.63	
Cr_2O_3+4Pt	945	53.60	53.05	
8N	112	6.35		7.21

E. *Platininitratchromate-Ammoniak.* a) $Pt(NO_3)_2CrO_4,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4(NO_3)_2]CrO_4$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken), S. 666.

b) $Pt(NO_3)_2Cr_2O_7,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4(NO_3)_2]Cr_2O_7$ auf S. 666.

F. *Platinisulfatchromate (basisch) - Ammoniak.* a) $Pt_2(OH)_2(SO_4)_2(CrO_4),8NH_3,2H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)(SO_4)]_2CrO_4,2H_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken), S. 691.

b) $Pt_2(OH)_2(SO_4)_2(Cr_2O_7),8NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)(SO_4)]_2Cr_2O_7$ auf S. 692.

II. Platin, Chrom und Halogene. A. *Chromiplatinchloride.* a) *Chromiplatochlorid. Chromchloroplatinit.* $2CrCl_3,3PtCl_2,18H_2O$. — Man konz. eine Lsg., die aus der ohne Erhitzen dargestellten violetten von $Cr_2(SO_4)_3$ und der von $BaPtCl_4$ (aeq. Mengen) erhalten ist, in der Leere. — Rote außerordentlich dünne zerfließliche Prismen. Gibt bei 100° außer H_2O auch schon HCl ab. — Gef. 7.01% Cr, 41.99 Pt, 52.20 Cr_2O_3+Pt (ber. 7.25, 41.00, 51.55). Nilson (I, 16; II, 36; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 281; *Bull. soc. chim.* [2] 27, (1877) 210 [III]).

b) *Chromiplatinichlorid.* $CrCl_3,PtCl_4,10H_2O$. *Bzw. Chromichloroplatinat.* $[CrCl\{(H_2O)_2\}_5]PtCl_6$. — Nilson gibt die Formel $Cr\,Cl_6,2PtCl_4,21H_2O$ an. Higley betrachtet die Verb. als Derivat des hypothetischen $\{CrCl(H_2O)_5\}Cl_2$ mit der doppelten Anzahl

H_2O-Mol. im Komplex und der Formel $[CrCl\{(H_2O)_2\}_5]PtCl_6$. — 1. Man dampft die Lsg. von etwa 2 Mol. $H_2PtCl_6,6H_2O$ und 1 Mol. in HCl gel. $Cr(OH)_3$ auf dem Wasserbade ein, nimmt den Rückstand mit W. auf, verdunstet über H_2SO_4 bis zum Sirup und preßt zwischen Papier. NILSON (I, 4; II, 4; III, 208). — 2. Aus der Lsg. gleicher Mol. von grünem $CrCl_3,6H_2O$ (4 g) und H_2PtCl_6 (7 g) in W. nach dem Filtrieren durch Verdunsten im Exsikkator über P_2O_5 oder Verdampfen auf dem Wasserbade. Abfiltrieren, Waschen mit Aceton und Trocknen über H_2SO_4 auf porösen Platten. Das grüne Chromichlorid wird (nach GUBSER [vgl. *ds. Handb.* III, 1, 427]) folgendermaßen erhalten: Man kocht 100 g Cr_2O_3 und 400 ccm konz. HCl 1 Stunde am Rückflußkühler, konz. 1½ Stdn. auf dem Wasserbade unter schnellem Durchleiten von HCl, setzt letzteres nach Beendigung des Erhitzens so lange fort wie noch Gasblasen durch die Fl. gehen, läßt 6 bis 8 Stunden stehen, reibt die M., wenn nötig, mit etwas W. an, filtriert möglichst trocken an der Pumpe, löst die Kristalle im gleichen Gew. W., filtriert, sättigt mit HCl in der Kälte, filtriert die grünen Kristalle ab, trocknet 1 bis 2 Tage über H_2SO_4 und entfernt die letzten Spuren HCl durch Waschen mit wasserfreiem Aceton, der durch Trocknen an der Luft entfernt wird. G. O. HIGLEY (*J. Am. Chem. Soc.* 26, (1904) 616). — Dunkelgrüne glänzende ziemlich große vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen. NILSON. Dünne rhombische Platten. HIGLEY. Verwittert sehr langsam an trockner Luft (über H_2SO_4). Verliert bei 100° 10 von 21 Mol. H_2O (gef. 12.97 u. 13.02%, ber. 13.08). NILSON. Ll. in W. und in A.; fast unl. in Aceton. $AgNO_3$ fällt Ag_2PtCl_6 mit einer Spur AgCl. Scheidet man zunächst Ag_2PtCl_6 bei 0° ab, so liefert das Filtrat 10.55, 10.04, 10.99, 9.92, 10.79% fällbares Cl (ber. 10.48). HIGLEY.

	NILSON.	HIGLEY.	NILSON.		HIGLEY.	
	Berechnet		Gefunden			
Cr	7.63	7.82		7.95	7.6	7.95
Pt	28.78	28.82		28.92	29.34	29.35
Cr_2O_3+Pt	39.94		40.18	40.51		
Cl	36.12	36.7			36.99	37.05

B. *Chromiplatinichloride - Ammoniake.* a) *Normal.* α) $CrPtCl_7,xNH_3$. α¹) *Mit 4 Mol.* NH_3. — *Chloroaquotetramminchromi - (Roseotetramminchrom-)Chloroplatinat.* $[Cr(NH_3)_4(OH_2)Cl](PtCl_6)$. — P. T. CLEVE (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1861, 169; *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 6, (1866) IV, 9). [S. *ds. Handb.* III, 1, 540.]

α²) *Mit 5 Mol.* NH_3. — *Chloropentammin-(Purpureochrom-)Chloroplatinat.* $[Cr(NH_3)_5Cl](PtCl_6)$. — S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 20, (1879) 129). [S. *ds. Handb.* III, 1, 536.]

α³) *Mit 6 Mol.* NH_3. — *Hexamminchromi-(Luteochrom-) Chloroplatinat.* $[Cr(NH_3)_6]Cl(PtCl_6),2^1/_2H_2O$. — S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 30, (1884) 15 [II]). [S. *ds. Handb.* III, 1, 501.]

β) $Cr_2PtCl_{10},12NH_3,2H_2O$. — *Hexamminchromi-(Luteochrom-)Chloroplatinat.* $[Cr(NH_3)_6]_2Cl_4(PtCl_6),2H_2O$. JÖRGENSEN (II, 16). [S. *ds. Handb.* III, 1, 501.]

γ) $Cr_2Pt_3Cl_{18},12NH_3,6H_2O$. — *Hexaminchromi-(Luteochrom-) Chloroplatinat.* $[Cr(NH_3)_6]_2(PtCl_6)_3,6H_2O$. — JÖRGENSEN (II, 14). [S. *ds. Handb.* III, 1, 501.]

b) *Basisch.* α) $Cr_4Pt_5(OH)_2Cl_{30},20NH_3,10H_2O$. — *Erythrochloroplatinat.* $[Cr_2(OH)(NH_3)_{10}]_2(PtCl_6)_5,10H_2O$. — S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 25, (1882) 407 [I]). [S. *ds. Handb.* III, 1, 606.]

β) $Cr_4Pt_3(OH)_6Cl_{18},12NH_3,6H_2O$. — *Rhodosochloroplatinat.* $[Cr_2(O_4H_3)(NH_3)_6]_2(PtCl_6)_3,4H_2O$. — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 45, (1892) 266 [III]). [S. *ds. Handb.* III, 1, 612.]

γ) $Cr_4Pt_3(OH)_2Cl_{22},20NH_3,4H_2O$. — *Dekammin-oldichromi-(Rhodo-) Chlorid-chloroplatinat.* $[Cr_2(OH)(NH_3)_{10}]_2Cl_4(PtCl_6)_3,4H_2O$. — JÖRGENSEN (I, 334). [S. *ds. Handb.* III, 1, 603.]

δ) $Cr_2Pt(OH)_3Cl_7,6NH_3,2H_2O$. — *Bzw. Rhodosochloridchloroplatinat.* $[Cr_2(O_4H_3)(NH_3)_6]Cl(PtCl_6),H_2O$. — JÖRGENSEN (III, 267). [S. *ds. Handb.* III, 1, 612.]

C. *Platinichloridchromate-Ammoniak.* a) *Normal.* α) $PtCl_2(CrO_4),4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4Cl_2]CrO_4$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken), S. 673.

β) $PtCl_2(Cr_2O_7),4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cr_2O_7$ auf S. 673.

b) *Basisch.* α) $Pt(OH)ClCrO_4,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)Cl]CrO_4$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken), S. 684.

β) $Pt(OH)ClCr_2O_7,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)Cl]Cr_2O_7$ auf S. 684.

D. *Chromiplatininitritchlorid-Ammoniak.* $CrPt(NO_2)Cl_6,5NH_3$. — *Nitropentammin-(Xanthochrom-)Chloroplatinat.* $[Cr(NH_3)_5(NO_2)](PtCl_6)$. — CHRISTENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **24**, (1881) 87). [S. *ds. Handb.* III, **1**, 532.]

E. *Chromiplatininitratchlorid-Ammoniak.* $CrPt(NO_3)Cl_6,6NH_3,H_2O$. — *Hexamminchromi-(Luteochrom-)Nitratchloroplatinat.* $[Cr(NH_3)_6](NO_3)(PtCl_6),H_2O$. — JÖRGENSEN (II, 11). [S. *ds. Handb.* III, **1**, 499.]

F. *Chromiplatinisulfatchlorid-Ammoniak.* $Cr_2Pt(SO_4)_2Cl_6,12NH_3$. — *Hexamminchromi-(Luteochrom-)Sulfatchloroplatinat.* $[Cr(NH_3)_6]_2(SO_4)_2(PtCl_6)$. — JÖRGENSEN (II, 26). [S. *ds. Handb.* III, **1**, 500.]

G. *Chromiplatinibromide-Ammoniak.* a) *Normal.* α) $Cr_2Pt_3Br_{18},12NH_3,4H_2O$. — *Hexamminchromi-(Luteochrom-)Bromoplatinat.* $[Cr(NH_3)_6]_2(PtBr_6)_3,4H_2O$. — JÖRGENSEN (II, 21). [S. *ds. Handb.* III, **1**, 502.]

β) $CrPtBr_7,5NH_3$. β¹) *Wasserfrei.* — *Bromopentamminchromi-Bromoplatinat.* $[Cr(NH_3)_5Br](PtBr_6)$. — JÖRGENSEN (I, 88). [S. *ds. Handb.* III, **1**, 543.]

β²) *Mit 2 Mol. H_2O.* — *Aquopentamminchromi-(Roseochromi-)Bromid-Bromoplatinat.* $[Cr(NH_3)_5(OH_2)]Br(PtBr_6),H_2O$. — CHRISTENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **23**, (1881) 42). [S. *ds. Handb.* III, **1**, 514.]

b) *Basisch.* $Cr_4Pt_3(OH)_2Br_{22},20NH_3,4H_2O$. — *Dekammin-oldichromi-(Rhodo-)Bromidbromoplatinat.* $[Cr_2(OH)(NH_3)_{10}]_2Br_4(PtBr_6)_3,4H_2O$. — JÖRGENSEN (I, 334). [S. *ds. Handb.* III, **1**, 603.]

H. *Platinibromiddichromat-Ammoniak.* $PtBr_2(Cr_2O_7),4NH_3$. — S. die Verb. $[Pt(NH_3)_4Br_2]Cr_2O_7$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken), S. 675.

J. *Chromoplatonitritjodid* (?). — Scheint fest nicht zu bestehen. Konnte jedenfalls aus einer in der Kälte aus $BaPt(NO_2)_2J_2$ und $CrSO_4$ bereiteten Lsg. nicht erhalten werden, da die schön chromviolette Lsg. beim Konzentrieren in der Leere und dann im H_2SO_4-Exsikkator reichlich N_2O_3 abgibt. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] **10**, (1879) XVI, 29; *J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 198).

K. *Chromiplatinichloridjodid-Ammoniak.* $CrPtCl_6J,5NH_3$. — *Jodopentamminchromi-Chloroplatinat.* $[Cr(NH_3)_5J](PtCl_6)$. — JÖRGENSEN (I, 94). [S. *ds. Handb.* III, **1**, 546.]

III. Platin, Chrom und Kohlenstoff. A. *Platochromate-Pyridin.* a) *Normal.* $PtCrO_4,4C_5H_5N,6H_2O$. — S. $[Pt(C_5H_5N)_4]CrO_4,6H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 474.

b) *Dichromat.* $PtCr_2O_7,4C_5H_5N$. — S. $[Pt(C_5H_5N)_4]Cr_2O_7$ auf S. 474.

B. *Platinihydroxydacetatdichromat-Ammoniak.* $Pt(OH)(C_2H_3O_2)(Cr_2O_7),4NH_3,H_2O$. — S. $[Pt(NH_3)_4(OH)(C_2H_3O_2)]Cr_2O_7,H_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken), S. 687.

C. *Platochromat-Alkylsulfide.* a) $PtCrO_4,2(CH_3)_2S$. — S. $[Pt\{(CH_3)_2S\}_2(CrO_4)]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 568.

b) $PtCrO_4,2(C_2H_5)_2S$. — Siehe S. 572.

c) $PtCrO_4,2(C_3H_7)_2S$. — Siehe S. 576.

d) $PtCrO_4,2(C_4H_9)_2S$. *Iso.* — Siehe S. 581.

D. *Platochromat-Aethylselenid.* $PtCrO_4,2(C_2H_5)_2Se$. — S. $[Pt\{(C_2H_5)_2Se\}_2(CrO_4)]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 597.

E. *Chromiplatinichloride mit organischen Stoffen.* a) *Von $2CrCl_3,3PtCl_4$. Mit Harnstoff.* $Cr_2Pt_3Cl_{18},12CO(NH_2)_2,2H_2O$. *Bzw.* $[(CON_2H_4)_{12}Cr_2](PtCl_6)_3,2H_2O$. — Aus der h. Mischung der Lsgg. von $[(CON_2H_4)_{12}Cr_2](Cr_2O_7)_3,3H_2O$ und $PtCl_4$ beim Abkühlen. Umkristallisieren aus h. W. Pressen. — Grüne seidige lange Nadeln. W. J. Sell (*Proc. Roy. Soc.* **33**, (1882) 269 [I]). Trigonal skalenoëdrisch. $\alpha = 116^0 51'$ (a:c = 1:0.3160). Gelbgrüne kleine Prismen a{10$\bar{1}$} mit den Endflächen c{111} und r{100}. (100):(111) = *20° 3', (100):(010) = 34° 31'. Lewis bei Sell (*Proc. Roy. Soc.* **45**, (1889) 343; *Z. Kryst.* **20**, (1892) 96). S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**, III, 543). Bei 100° wasserfrei (gef. 1.66% H_2O, ber. 1.72). Sehr spärlich l. in k. W., mäßig l. in heißem. Sell (I).

Wasserfrei.			Sell.								
2Cr	104.8	5.10	5.04		5.24						
3Pt	590.1	28.73	28.47		28.35		28.90				
18Cl	639	31.11		31.05		30.48					
12C	144	7.01						6.92	6.66	6.89	7.23
12O	192	9.41									
24N	336	16.31								16.33	16.29
48H	48	2.33						2.48	2.61		
$Cr_2Pt_3Cl_{18},12CO(NH_2)_2$	2053.9	100.00									

b) *Von $2CrCl_3,PtCl_4$. Mit Aethylendiamin.* $Cr_2PtCl_{10},4C_2H_4(NH_2)_2,12H_2O$. — *Dichlorodiäthylendiaminchromi-Chloroplatinat.* — *Trans- und Cis-Verbindung.* — Pfeiffer u. Koch bzw. u. Lando (*Ber.* **37**, (1904) 4287 bzw. 4282). [S. *ds. Handb.* III, **1**, 557 bzw. 555.]

F. *Verbindungen der Hexaacetatochromibasen.* a) *Hexaacetatodihydroxotrichromi-Chloroplatinat.* $2[Cr_3(OH)_2(C_2H_3O_2)_6],PtCl_6,xH_2O$. α) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Aus γ). [Näheres bei diesem.] — Gef. 12.50% Pt, 19.93 Cr, 13.36 Cl (ber. 12.42, 19.94, 13.56). R. Weinland u. P. Dinkelacker (*Ber.* **42**, (1909) 3009).

β) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Aus einer Lsg. von 1 g des Chlorids der Base in 20 ccm W. durch festes H_2PtCl_6 nach einiger Zeit. — Dunkelgrüne Nadeln. Zwl. in W. — Gef. 11.08 u. 11.30% Pt, 13.05 Cl (ber. 11.62, 12.69). A. Werner mit J. Jovanovits, G. Aschkinasy u. J. Posselt (*Ber.* **41**, (1908) 3461).

γ) *Mit 10 Mol. H_2O.* — Man fügt H_2PtCl_6 zur konz. Lsg. des — 1. Dichromatacetats, — 2. Nitratacetats der Base. Fast sofortige Abscheidung der Verb. R. F. Weinland mit Th. Schumann u. P. Dinkelacker (*Ber.* **41**, (1908) 3237, 3243). — 3. Auch aus stark essigsaurer Lsg. nach (2). Weinland u. Dinkelacker (*a. a. O.*, 3009). — 4. Aus dem Chloridacetat der Base durch H_2PtCl_6. Weinland u. Dinkelacker (*a. a. O.*, 3012). — 5. Aus der Lsg. des Sulfatacetats der Hexaacetato- und Triacetatobase, aus der durch W. das Triacetatosesquiacetat abgeschieden ist. R. F. Weinland u. E. Büttner (*Z. anorg. Chem.* **75**, (1912) 368). — Grüne vierseitige gerade abgeschnittene, häufig zu Büscheln vereinigte Säulen. Weinland mit Schumann u. Dinkelacker. Verliert über H_2SO_4 in der Leere sehr langsam H_2O, bis nach 6 Monaten das Gew. ziemlich unverändert bleibt und noch 4 Mol. H_2O [s. unter α)] vorhanden sind. Weinland u. Dinkelacker (*a. a. O.*, 3009).

	Berechnet	Weinland mit Schumann u. Dinkelacker		Weinland u. Dinkelacker		
				Gefunden		
		nach (1)	(2)		(4)	
Cr	18.66	18.63	18.81	18.20		
Pt	11.62	11.45	11.93		11.50	11.59
Cl	12.69	12.50				
$C_2H_3O_2$	42.24			41.6		

b) *Hexaacetatodihydroxotriammintrichromi-Chloroplatinat.* $2[Cr_3(OH)_2(NH_3)_3(C_2H_3O_2)_6],PtCl_6$ mit unbekanntem H_2O-Gehalt. — Aus der wss. ammoniakalischen Lsg. des Acetats der Base durch Na_2PtCl_6. — Hellgrüne schräg abgeschnittene längliche Platten, häufig fächerförmig vereinigt. Zwl. Weinland u. Büttner (*a. a. O.*, 299).

c) *Hexacetatotripyridintrichromichloroplateat.* $2[Cr_3(OH)_2(C_5H_5N)_3(CH_3COO)_6],(PtCl_6)$. — [S. *ds. Handb.* III, **1**, 1367.] — Weinland u. Gussmann (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 180).

Platin und Wolfram.

A. *Platinwolfram.* — Aus den Einzelelementen. [Aeltere Angabe.] Man dreht dünne Drähte beider Metalle zusammen und schm. im Hg-Bogen. — Legierungen mit 60 bis 20% Pt sind schmiedbar, härter, luftbeständiger und widerstandsfähiger als Platin. E. Weintraub u. Gen. Electric Co. (*Am. P.* 1096655 (1914); *Chem. Ztg.* **38**, (1914) *Rep.*, 584). — Leicht zerbröckelndes Gemisch [wohl weil die Temp. beim Legieren nicht ausreichte]. De Luyard.

B. *Platiniwolframsäuren.* a) *Die Säuren.* α) $4H_2O,PtO_2,10WO_3$. — Aus dem Ba-Salz durch H_2SO_4 oder dem Ag-Salz durch HCl. — Grünlich oder gelbgrün. Kristallinisch. W. Gibbs (*Ber.* **10**, (1877) 1384 [I]; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **14**, (1877) 62 [II]).

β) $9H_2O,PtO_2,20WO_3$. — Man fällt einen sehr kleinen Ueberschuß von G, e) durch $HgNO_3$, wäscht das gelbe Hg˙-Salz gut, zers. durch verd. HCl und läßt das gelbe klare Filtrat freiwillig verdunsten. — Blaßgelb. W. Gibbs (*Proc. Am. Acad.* **1894**, 255 [III]; *Am. Chem. J.* **17**, (1895) 77 [IV]).

b) *Die Salze. Bzw. Wolframate-Platinate.* — 1. $Pt(OH)_4$ bildet „komplexe" Salze nur mit normalen (alkal. reagierenden) Wolframaten; in Parawolframaten und Metawolframaten löst es sich als Base unter B. von sehr leicht zersetzlichen schlecht charakterisierten Verbb. A. Rosenheim (*Ber.* **24**, (1891) 2400). Die sauren Wolframate sind gut definiert und krist., wenn sie auch nur einmal erhalten wurden. Gibbs (III, 259; IV, 83). — 2. $Pt(OH)_4$ (nach Frémy dargestellt) ist zuweilen sll. in h. Alkalimetawolframat-Lsg., zuweilen erst nach langem Kochen, zuweilen unl. Die Lsgg. geben gelbe oder orangegelbe, häufig gut krist. Verbb. Zur Darst. gesättigter Verbb. muß ein ziemlich großer Ueberschuß von $Pt(OH)_4$ vorhanden sein. Dann entsteht zuweilen eine tief orangerote Lsg., die bei Verwendung des Natriumwolframats beim Stehen eine dunkle teerige M. absetzt. Auch das mit $Ba(OH)_2$ statt NaOH dargestellte $Pt(OH)_4$ ist unter wechselnden Bedingungen sehr verschieden löslich. Gibbs (III, 251; IV, 74). Beim Kochen von $Pt(OH)_4$ mit einem sauren Wolframat entstehen unter leichtem Lösen gelbe Verbb. $4\{(NH_4)_2$, oder K_2O, oder $Na_2O\}$, PtO_2, $10WO_3$, xH_2O. Die Na-Verb. kommt in zwei isomeren oder metameren Formen vor [dies trifft nicht zu, Gibbs (III, 253; IV, 75)], von denen die eine olivengrüne Kristalle, die andere honiggelbe Prismen mit sehr starkem Diamantglanze bildet. Sie sind ll. in W. und geben mit Lsgg. der Schwermetalle und der höheren Alkaloide

flockige oder unvollkommen kristallinische Ndd. Die $12WO_3$-Verbb. sind noch nicht dargestellt. (Gibbs (I; II, 61). — 3. Die beim Kochen von $Pt(OH)_4$ mit stark überschüssiger $4Na_2O,10WO_3$-Lsg. zuweilen entstehenden gelben Lsgg. setzen beim Verdampfen und längeren Stehen $4Na_2O,10WO_3$, $23H_2O$ mit mehr oder weniger einer Pt-Verb. ab, die vielleicht eine isomorphe Mischung von $4Na_2O,PtO_2,10WO_3,26H_2O$ und 2 Mol. $4Na_2O,10WO_3,23H_2O$ ist. Gibbs (III, 252; IV, 74). — 4. Bestimmte Verbb., die aber unter wechselnden Bedingungen verschieden werden, können leicht und in großer Menge folgendermaßen erhalten werden: Man fügt zu der Lsg. von reinem krist. Natriumwolframat einen ziemlich großen Ueberschuß von NaOH und zu der sd. Lsg. neutrale oder fast neutrale $PtCl_4$-Lsg. in jeweils kleinen Mengen so lange, bis ein deutlicher Ueberschuß von $Pt(OH)_4$ ungel. bleibt, macht mit Essigsäure schwach sauer, läßt die orangefarbige klare Lsg., die bei richtiger $PtCl_4$-Menge erhalten wird, abkühlen oder verdunsten und krist. die reichlich abgeschiedenen gelben Nadeln oder Prismen um. Durch Spuren Ir im $PtCl_4$ oder in den Chloroplatinaten werden die Verbb. grünlichstichig. Aus der essigsauren Lsg. fällt A. oft eine schwarze teerige M., die ein gesättigtes Platiniwolframat oder mehrere enthält. Gibbs (III, 252; IV, 75). — Die Formeln sind vielleicht zu verdoppeln. Die Lsgg. fast aller Salze wittern stark aus; die der Alkalisalze reagieren sehr deutlich sauer, sodaß die Grenze der Basicität der Säure wahrscheinlich höher als 8 liegt. Gibbs (I; II). — [S. a. bei den einzelnen Verbb.]

C. *Ammoniumplatiniwolframat.* $4(NH_4)_2O,PtO_2,10WO_3,12H_2O$. [?] — Darst. und Eigenschaften nach Gibbs (I; II) s. unter B, b), namentlich Darst. (2). — Konnte selbst im geschlossenen Rohr bei 250° nicht erhalten werden. Rosenheim (*a. a. O.*, 2397). — [Analysenangaben fehlen bei Gibbs.]

D. *Platinisulfowolframat.* $Pt(WS_4)_2$. [?] — Wss. K_2WS_4 gibt mit Platinisalzen eine tief dunkelrote Fl., die nach einiger Zeit einen schwarzen Nd. absetzt. Berzelius.

E. *Platiniphosphorwolframate.* — Die sd. Lsg. von $2Na_2O,P_2O_5,24WO_3$ löst leicht $Pt(OH)_4$ zu einer orangefarbigen Fl., die nach dem Filtrieren und Eindampfen schlecht definierte orangefarbige Kristalle absetzt. — NH_4Cl fällt aus jener Lsg. ein orangefarbiges kristallinisches Salz. Gibbs (III, 260; IV, 83).

F. *Kaliumplatiniwolframat.* $4K_2O,PtO_2,10WO_3,9H_2O$. [?] — Darst. und Eigenschaften nach Gibbs (I; II) [der die Verb. nicht analysierte] s. unter B, b), namentlich bei Darst. (2). — Konnte selbst im geschlossenen Rohre bei 250° bis 300° nicht erhalten werden. Rosenheim.

G. *Natriumplatiniwolframate.* — Allgemeines über Darst. und Eigenschaften s. a. unter B, b).

a) $5Na_2O,2PtO_2,7WO_3,35H_2O$. *Bzw. Natriumparawolframat-Natriumplatinat.* $3Na_2O,7WO_3,2Na_2PtO_4,35H_2O$. — 1. Man kocht konz. Na_2WO_4-Lsg. anhaltend mit $Pt(OH_4)$, filtriert möglichst schnell und läßt die h. stark alkal. Lsg. erkalten. — 2. Man kocht Natriumparawolframat-Lsg. mit der ber. Menge $Pt(OH)_4$ und NaOH und läßt die klar gewordene Lsg. erkalten. — Kleine gelbe Nadeln. Wegen leichter Zersetzlichkeit nicht umkristallisierbar. Zeigt die Rkk. eines Parawolframats. Rosenheim (*a. a. O.*, 2399).

		Rosenheim.	
Na_2O	10.25	10.55	10.30
PtO_2	15.21	15.02	15.12
WO_3	53.71	53.76	53.65
H_2O	20.83	20.58	20.76
$5Na_2O,2PtO_2,7WO_3,35H_2O$	100.00	99.91	99.83

b) $6Na_2O,PtO_2,10WO_3,28H_2O$. — Die tief orangefarbene Lsg. von $Pt(HO)_4$ in $5Na_2O,12WO_3$ liefert beim Stehen eine M. orangefarbiger stumpfer schlecht ausgebildeter Kristalle, die umkristallisiert und auf Löschpapier getrocknet werden. — KBr gibt in Lsgg. beim Schütteln eine tief orangerote Paste. Gibbs (III, 253; IV, 75).

	Berechnet		Gibbs. Gefunden
PtO_2	226.5	6.61	6.96 7.05
$10WO_3$	2320	67.79	67.56 67.83 67.57
$28H_2O$	504	14.73	14.94

c) $15Na_2O,2PtO_2,30WO_3,89H_2O$. — Jedenfalls $[3Na_2O,10WO_3,H_2O]$, $[2(6Na_2O,PtO_2,10WO_3)],88H_2O$. — Entsteht unter denselben Bedingungen wie e). — Gelbliche stumpfe körnige auswitternde Kristalle. Verliert beim Glühen H_2O und O. Ll. in W. Die Lsg. reagiert sauer auf Lackmus; liefert mit NH_4- und K-Salzen weiße Schuppen, mit $BaCl_2$ weiße Flocken und mit $HgNO_3$ einen hellgelben flockigen kristallinischen Nd. Gibbs (III, 255; IV, 78).

			Loeb.
$15Na_2O$	930	9.35	
$2PtO_2$	453	4.56	4.49 4.70
$30WO_3$	6960	69.98	70.03 70.06
$89H_2O$	1602	16.11	16.18
$15Na_2O,2PtO_2,30WO_3,89H_2O$	9945	100.00	

Loeb bei Gibbs.

d) $4Na_2O,PtO_2,10WO_3,25H_2O$. — Ueber Darst. und Eigenschaften der nicht analysierten Verb. nach Gibbs (I; II; auch III) s. unter B, b), namentlich bei Darst. (2).

e) $9Na_2O,PtO_2,20WO_3,58H_2O$. — Vielleicht $[4Na_2O,10WO_3],[5Na_2O,PtO_2,10WO_3],58H_2O$. — Man fügt H_2PtCl_6 in jeweils kleinen Mengen zu der sd. Lsg. von Natriumwolframat, die einen beträchtlichen Ueberschuß NaOH enthält, und versetzt die gelbe Lsg. mit überschüssiger Essigsäure. Krist. bald. Die Mutterlauge weist noch ein Salz oder zwei auf. — Topasgelbe Kristalle. Verliert beim Glühen H_2O und O. Kann ohne Zers. umkrist. werden. Die Lsg. reagiert auf Lackmus stark sauer. Mit ihr gibt NH_4Cl farblose Schuppen von $4(NH_4)_2O,Na_2O,12WO_3$; $TlNO_3$ weiße ziemlich grobe Körner; $Co(NH_3)_6Cl_3$ einen blaß lederfarbenen Nd., der bald blättrig-kristallinisch wird; $CuSO_4$ sehr blaßblaue oder bläulich-weiße feine Körner; $AgNO_3$ einen weißen feinkörnig-kristallinischen Nd., der sich langsam absetzt; $HgNO_3$ eine hellgelbe amorphe Fällung. Gibbs (III, 254; IV, 76).

			Gibbs.	Mittel
$9Na_2O$	558	8.63		
PtO_2	226.5	3.50	3.73 3.65 3.83	3.74
$20WO_3$	4640	71.73	71.57 71.50	71.53
$58H_2O$	1044	16.14	16.00 16.09	16.05
$9Na_2O,PtO_2,20WO_3,58H_2O$	6468.5	100.00		

f) $12Na_2O,PtO_2,30WO_3,72H_2O$. — Wahrscheinlich $2[4Na_2O,10WO_3],[4Na_2O,PtO_2,10WO_3],72H_2O$. — Man kocht $Pt(OH)_4$ mit $4Na_2O,10WO_3$-Lsg. einige Zeit im Platingefäß. Sehr gute Ausbeute. — Honiggelbe schwere Kristalle. Wird im Luftbade wasserfrei. Sll. in Wasser. Gibbs (III, 255; IV, 78).

			Gibbs.	
$12Na_2O$	744	8.06		
PtO_2	226.5	2.45	2.46	
$30WO_3$	6960	75.44	75.53	75.43
$72H_2O$	1296	14.05	13.84	13.99
$12Na_2O,PtO_2,30WO_3,72H_2O$	9226.5	100.00		

H. *Baryumplatiniwolframat.* — S. bei G, c).

Platin und Molybdän.

A. *Platinmolybdän.* — Aus den Einzelelementen, [ältere Angabe], wie Platinchrom [S. 879]. C. Barus (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **36**, (1888) 433). Beide legieren sich. W. Lederer (*Darst. u. Eigensch. reinen geschm. Molybdäns, Dissert., München* [*Techn. Hochschule*] (*Erlangen*) **1911**, 39). — Aus gleichen Teilen harte, spröde M., auf dem Bruche dicht, hellgrau und metallglänzend; aus 4 T. Pt und 1 T. Mo blaugrau, hart, spröde, von körnigem Bruche. Hjelm. [Vgl. *J. Franklin Inst.* **1**, (1826) 316.] — Spez. elektrischer Widerstand bei 0° (s_0) und Temp.-Koeffizienten (α) von Legierungen mit verschiedener Dichte nach Barus:

D.°	21.26	21.26	21.30
s_0	16.0	19.0	16.4
$10^3 \times \alpha_0^{100}$	2.13	1.76	2.06
$10^3 \times \alpha_0^{357}$	1.94	1.69	1.88

— Hieraus läßt sich schließen, daß die Legierungen mit etwa 8% Mo eine homogene feste Lsg. von Mo in Pt darstellen. W. Guertler (*Metallographie, Berlin* **1912**, I, 379).

B. *Platinimolybdänsäuren.* a) *Die Säuren.* α) $H_2O,PtO_2,2MoO_3$. — S. das NH_4-Salz unter C, a).

β) $3H_2O,2PtO_2,8MoO_3$. — S. das NH_4-Salz unter C, b).

γ) $4H_2O,PtO_2,10MoO_3$. — Aus dem Ba-Salz durch H_2SO_4 oder dem Ag-Salz durch HCl. — Grünlich oder gelbgrün, kristallinisch. W. Gibbs (*Ber.* **10**, (1877) 1385 [I]; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **14**, (1877) 62 [II]).

b) *Die Salze.* — S. a. unter C., G. und H. — Stellt man aus C, a) das Mercurosalz dar und zers. mit Chloriden, so werden Platinimolybdate der betreffenden Basen erhalten. W. Gibbs (*Proc. Am. Acad.* **1894**, 257 [III]; *Am. Chem. J.* **17**, (1895) 80 [IV]).

C. *Ammoniumplatinimolybdate.* a) $(NH_4)_2O,PtO_2,2MoO_3,9^1/_2H_2O$. — Man verdampft die Mutterlauge von b), wäscht das schwere tief braunrote Oel, das sich unter einer dunkeln Fl. ansammelt, mit ein wenig eiskaltem W. und trocknet allmählich ein. Kaum rein. — Dunkel braunrote durchsichtige M., die in scharfe glänzende Bruchstücke zerspringt. W. zers. zu einer ledergelben undurchsichtigen Verb. Gibbs (III, 257; IV, 81).

			Gibbs.	
$4NH_3$	68	4.72	4.91	4.87
$2PtO_2$	453	31.48	31.63	
$4MoO_3$	576	40.03		
$19H_2O$	342	23.77	23.97	
$2(NH_4)_2O,2PtO_2,4MoO_3,19H_2O$	1439	100.00		

b) $3(NH_4)_2O,2PtO_2,8MoO_3,12H_2O$. — Man kocht frisches $Na_2O,3PtO_2$ mit $(NH_4)_3(MoO)_7$-Lsg., läßt die orangegelbe Fl. stehen und krist. um. — Citronengelbe Kristalle. Verliert beim Glühen (mit Na_2WO_4) O, H_2O und NH_3. Zll. in k., sll. in h. W. Mit der Lsg. gibt $TlNO_3$ blaßgelbe Flocken,

Croceokobaltinitrat ein hellgelbes kristallinisches Salz, $AgNO_3$ blaßgelbe Flocken, die beim Stehen kristallinisch werden, $HgNO_3$ und $Hg(NO_3)_2$ blaßgelbe Flocken. GIBBS (III, 256; IV, 80).

			GIBBS.		
$6NH_3$	102	5.16	5.14	5.14	5.14
$2PtO_2$	453	22.91	23.21	23.09	23.15
$8MoO_3$	1152	58.27			
$15H_2O$	270	13.66	13.76	14.01	
$3(NH_4)_2O,2PtO_2,8MoO_3,12H_2O$	1977	100.00			

D. *Platinisulfomolybdate.* a) $Pt(MoS_4)_2$. — Schwarzbrauner Nd. BERZELIUS (*Pogg.* **7**, (1826) 286).

b) $Pt(MoS_5)_2$. — Dunkelroter Nd. BERZELIUS.

E. *Molybdänsäure-Dichlorplatinisäuren.* — Die Kurve der spez. elektrischen Leitfähigkeiten [Zahlen für 25° im Original] einer Lsg., die in demselben Vol. auf eine bestimmte Menge $H_2Pt(OH)_4Cl_2$ (0.0651 g Pt in 1 ccm) wachsende Mengen MoO_3 (1 ccm Lsg. mit 0.0302 g) aufweist, zeigt zwei Unstetigkeitspunkte, die Verbb. $2MoO_3,H_2Pt(OH)_4Cl_2$ und $8MoO_3,H_2Pt(OH)_4Cl_2$ [entsprechen. A. MIOLATI (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, (1908) 447).

F. *Platiniphosphormolybdate.* — Bestehen wohl wie die Phosphorwolframate [S. 885]. GIBBS (III, 260; IV, 83).

G. *Kaliumplatinimolybdat.* $10K_2O,PtO_2,60MoO_3,40H_2O$. — Vielleicht $4[2K_2O,12MoO_3,3H_2O],[2K_2O,PtO_2,12MoO_3,4H_2O],24H_2O$. — Man kocht Kaliummolybdat-Lsg. mit überschüssigem KOH, fügt H_2PtCl_6 zu, bis eine kleine Menge $Pt(OH)_4$ ungel. bleibt, säuert mit Essigsäure an, läßt stehen und krist. aus h. W. um. Gute Ausbeute. — Gelbe körnige Kristalle. Verliert beim Glühen (mit Na_2WO_4) O und H_2O. Ll. in h. W. ohne sichtbare Zers. $CuSO_4$ gibt einen blaß grünlichblauen Nd., l. in überschüssigem $CuSO_4$; $AgNO_3$ einen sehr blaßgelben kristallinischen. GIBBS (III, 258; IV, 82).

			GIBBS.	
$10K_2O$	994	8.97		
PtO_2	226.5	2.16	2.20	
$60MoO_3$	8 640	82.04	81.85	
$40H_2O$	720	6.83	6.61	6.81
$10K_2O,PtO_2,60MoO_3,40H_2O$	10 580.5	100.00		

H. *Natriumplatinimolybdat.* $4Na_2O,PtO_2,10MoO_3,29H_2O$. [?] — Konnte selbst im geschlossenen Rohr bei 250° bis 300° nicht erhalten werden. A. ROSENHEIM (*Ber.* **24**, (1891) 2397). Vielleicht besteht ein metameres Salz. GIBBS (I; II). Konnte nicht wieder erhalten werden. GIBBS (III; IV). — Man kocht saures Natriummolybdat [welches genommen wurde, ist zweifelhaft, GIBBS (III, 260; IV, 84)] mit $Pt(OH)_4$, bis eine tief olivengrüne Lsg. entstanden ist, die in dicken Schichten rot ist. — Bernsteingelbe tafelartige Kristalle. Sll. in W. Schwermetallsalze und Alkaloide geben nichtkristallinische Ndd. [Analysenangaben fehlen.] GIBBS (I; II).

Platin und Uran.

A. *Platinuran.* — Man elektrolysiert geschm. K_2UCl_6 mit Pt-Elektroden. J. Aloy (*Recherches sur l'Uranium et ses composés, Thèse No. 21, Paris* **1901**, 15).

B. *Uranylplatosulfit-Ammoniak.* $(UO_2)Pt(SO_3)_2,2NH_3$. *Wasserfrei* und *mit 1 Mol. H_2O.* — S. $(UO_2)SO_3$, trans-$[Pt(NH_3)_2SO_3]$, bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 527.

C. *Uranylplatocyanid.* $(UO_2)Pt(CN)_4,xH_2O$. — Durch Umsetzung der ber. Mengen $(UO_2)SO_4$ und $BaPt(CN)_4$. — Durch Verdunstenlassen des grünen Filtrats im Exsikkator erhält man rote metallisch grün schimmernde, beim Eindampfen auf dem Wasserbad gelbe, beim Abkühlen in die erstere Form übergehende Kristalle. Die rotgrüne Form verwandelt sich bei 39° in die gelbe. In trocknem CO_2 entsteht eine grauschwarze Modifikation, die beim Erwärmen gelb wird. Der Farbenwechsel hängt wahrscheinlich mit der B. verschiedener Hydrate zusammen. L. A. Levy (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **14**, (1906/8) 160 [I]). — Keine Fluoreszenz. Die metallisch grüne Form hat vielleicht 4 oder 5 Mol. H_2O, während die gelbe unbestimmte Mengen enthält, die mattgelbe vielleicht wasserfrei ist. L. A. Levy (*J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 1459 [II]).

Platin und Radium.

Radiumhaltiges Baryumplatocyanid. — Aus radioaktivem $BaCl_2$ dargestelltes $BaPt(CN)_4$ zeigt ein starkes Leuchten, das stärker ist als dasjenige, das durch ein mechanisches Gemenge von radioaktivem $BaCl_2$ und $BaPt(CN)_4$ verursacht wird. Levy (II, 1457; *Proc. Chem. Soc.* **24**, (1908) 178).

Platin und Vanadin.

A. *Platinvanadin.* — Bei öfterem Glühen von Vanadinpräparaten im Platintiegel erhält dieser leicht einen dünnen Ueberzug von Platinvanadin, ohne Aenderung von Glanz und Farbe. Beim Glühen an der Luft bedeckt er sich mit geschm. V_2O_5, das die weitere Oxydation des legierten Vanadins hindert. Daher muß man, um den Tiegel rein zu erhalten, V_2O_5 durch KOH fortnehmen, wieder an der Luft glühen, wieder mit KOH behandeln und so fünf- bis sechsmal verfahren. Berzelius (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1831**, 22; *Schw.* **62**, (1831) 349; *Pogg.* **22**, (1831) 1).

B. *Platowolframat-* bzw. *-molybdatvanadate.* — Verbb., die G, c) und G, d) auf S. 896 u. 897 ähneln, sind zu erwarten. W. Gibbs (*Am. Chem. J.* **8**, (1887) 289).

Platin und Mangan.

A. *Platinmangan.* — Darst. entsprechend Platinchrom [S. 879]. — Spezifischer elektrischer Widerstand bei 0° (s_0) und Temp.-Koeffizienten (α) von Legierungen verschiedener D. nach C. BARUS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **36**, (1888) 434):

D.°	s_0	$10^3 \times \alpha_0^{100}$	$10^3 \times \alpha_0^{357}$
20.81	25.6	1.28	1.14
19.43	48.9	0.52	0.43

Nach den Temp.-Koeffizienten dieser Legierungen mit etwa 5% und 15% Mn bestehen sie aus derselben homogenen festen Lsg. von Mn in Platin. W. GUERTLER (*Metallographie, Berlin* **1912**, I, 105).

B. *Manganoplatonitrit.* $MnPt(NO_2)_4,8H_2O$. — Aus der aus $BaPt(NO_2)_4$ und $MnSO_4$ erhaltenen Lsg. Abpressen. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) VII, 26 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] **9**ᵃ, (1877) XV, 69 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 258). — Rosarote durchsichtige glasglänzende gestreifte große trikline Prismen. NILSON. Triklin pinakoidal. a : b : c = 0.7025 : 1 : ? α = 84°31′; β = 107°52′; γ = 98°43′. Prismen von b{010} und c{001}, mit den Endflächen a{100}, m{1$\bar{1}$0}, p{110}. (100) : (010) = *82°36′, (1$\bar{1}$0) : (0$\bar{1}$0) = 61°18′, (1$\bar{1}$0) : (110) = 67°37′, (010) : (001) = 93°0′, (1$\bar{1}$0) : (001) = *72°54′, (100) : (001) = 72°42′, (110) : (001) = 78°7′. Sehr vollkommen spaltbar nach c{001} und b{010}. H. TOPSÖE (*Krystallogr. Undersögelser over en Raekke-Dobbelt-Platonitriter, Kopenhagen* **1879**; *Danske Vidensk. Selsk. Förh.* **1879**, 1; *Z. Kryst.* **4**, (1880) 489.) S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 49). Luftbeständig; allmähliche Dunkelfärbung durch ausgeschiedene braune Manganoxyde. Bei 100° geschwärzt unter Entw. von N_2O_3 und Ueberführung des Mn in höhere Oxyde. NILSON.

	Berechnet		NILSON. Gefunden	
Mn	55	9.47	9.12	9.19
Pt	198	34.08	33.43	33.69

C. *Platin, Mangan und Schwefel.* a) *Manganoplatoplatinisulfid.* 2MnS, 2PtS,PtS_2. [?]. — Aus frisch bereitetem $2Na_2$,S,2PtS,PtS_2 durch $Mn^{\cdot\cdot}$-Lsgg. jedenfalls wie die Tl-Verb. R. SCHNEIDER (*Pogg.* **138**, (1869) 663; *J. prakt. Chem.* [2] **2**, (1870) 167).

b) *Manganoplatosulfit-Ammoniak.* $MnPt(SO_3)_2,2NH_3,4H_2O$. — S. $MnSO_3$, trans-$[Pt(NH_3)_2SO_3],4H_2O$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 527.

D. *Platin, Mangan und Halogene.* D¹. *Manganoplatinchloride.* a) *Manganoplatochlorid. Manganochloroplatinit.* $MnPtCl_4,6H_2O$. — Aus $BaPtCl_4$, $3H_2O$ und $MnSO_4$. NILSON (I, 15; II, 29; *J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 274). — Rhomboeder. α = etwa 113°40′. H. TOPSÖE u. C. CRISTIANSEN (*Danske Skrifter* [5] **9**, (1873) 623; *Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, (1874) 42). Verhalten wie bei der Mg-Verb. [S. 864]. Verliert bei 100° 4 Mol. H_2O (gef. 14.44 u. 14.66%, ber. 14.31). NILSON.

	Berechnet		NILSON. Gefunden	
$MnCl_2$	126	25.05	24.28	24.29
$PtCl_2$	269	53.48	52.96	53.49
$MnSO_4$ + Pt	349	69.38	68.08	

b) *Manganoplatinichloride.* b¹) *Allein.* α) *Normal.* $MnPtCl_6,xH_2O$. *Manganochloroplatinat.* α^1) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Darst. wie bei $MgPtCl_6,6H_2O$ [S. 864]. VON BONSDORFF (*Pogg.* **17**, (1829) 250; **19**, (1830) 337). Bildet sich bei

höherer Temp. entweder beim langsamen Verdunsten in der Wärme oder beim langsamen Erkalten der heiß gesättigten Lsg. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1868**, 148 [I]; *Arch. phys. nat.* [2] **35**, (1868) 58 [I[a]]). — Dunkler gelb als das Mg-Salz. VON BONSDORFF. Orangefarbige Prismen. W. PETERS (*Ber.* **42**, (1909) 4829; *Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 177). Sehr regelmäßig ausgebildete Kristalle. Trigonal. $\alpha = 111^\circ 47'$. (a : c = 1 : 0.5310). Prismen von a{10$\bar{1}$} mit r{100}. (100) : (010) = *53°50'. Vollkommene Spaltbarkeit nach a. TOPSÖE (I). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 563) Optisch positiv. TOPSÖE u. CHRISTIANSEN. D. 2.692, Mol.-Vol. 213.0. TOPSÖE (*Arch. phys. nat.* [2] **45**, (1872) 223 [II]). — Bei gewöhnlicher Temp. luftbeständig; verwittert schnell bei höherer. TOPSÖE (I). Zerfällt beim Verjagen des H_2O zu einem blaß citronengelben Pulver. VON BONSDORFF. Wird bei 160° braun, wahrscheinlich unter B. von $MnPt(OH)Cl_5$. Addiert dann im Eudiometer in NH_3-Atm. 11 Mol. (gef. 10.88 u. 10.87), indem es grünbraun wird, behält in der Leere 7 Mol. (gef. 6.974 u. 6.894) und nimmt dann von neuem 4 Mol. (gef. 4.148 u. 4.085) auf. PETERS.

α^2) *Mit* 12 *Mol.* H_2O. — Darst. wie bei α^1), aber unter 20°. TOPSÖE (I). — Heller als α^1). Trigonal. $\alpha = 106^\circ 36'$ (a : c = 1 : 0.7073). Kombination von r{100} mit a{10$\bar{1}$}. (100) : (010) = *66°26'. Positive Doppelbrechung. TOPSÖE (I). S. a. TOPSÖE u. CHRISTIANSEN und GROTH (*a. a. O.*, 567). D. 2,112, Mol.-Vol. 322.6. TOPSÖE (II). — Ziemlich luftbeständig bei niedriger Temp.; verwittert augenblicklich bei höherer. Verliert bei 100° 10 Mol. H_2O (gef. im Mittel 27.08 %, ber. 27.49). — TOPSÖE (I).

α^1)			VON BONSDORFF.
$MnCl_2$	126	22.08	23.02
$PtCl_4$	340	59.12	58.63
$6H_2O$	108	18.80	18.35
$MnPtCl_6,6H_2O$	574	100.00	100.00

α^2)		Berechnet	TOPSÖE. Gefunden
Mn	55	8.07	8.10
Pt	198	28.97	28.29
6Cl	213	31.26	30.73

β) *Basisch.* $MnPt(OH)Cl_5$. — S. unter α^1).

b²) *Mit Ammoniak.* — S. unter b¹, α^1).

D². *Manganoplatinibromid. Manganobromoplatinat.* $MnPtBr_6,xH_2O$. α) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Dunkelrote sechsseitige Säulen, anscheinend isomorph mit $MgPtCl_6,6H_2O$ [S. 864]. In trockner Luft haltbar; an feuchter zerfließlich. VON BONSDORFF.

β) *Mit* 12 *Mol.* H_2O. — Beim langsamen Erkalten oder beim Verdunsten der Lsgg. bei gewöhnlicher oder höherer Temp. TOPSÖE (I, 135; I[a]). — Mehr hochrot als die Mg-Verb. und mit dieser isomorph. Trigonal. $\alpha = 106^\circ 45'$ (a : c = 1 : 0.7025). (100) : (010) = *66°7', (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}$1) : 85°0'. TOPSÖE (I). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 567). D. 2.759, Mol.-Vol. 343.7. TOPSÖE (II). — Ziemlich luftbeständig. Verwittert neben $CaCl_2$ zu einem zinnoberroten Pulver. Verliert bei 110° bis 120° 10½ Mol. H_2O (gef. 19.61%, ber. 19.92), den Rest erst unter Zers. TOPSÖE (I). [Analyse auf S. 892.]

D³. *Manganoplatinjodide.* a) *Manganoplatinijodid. Manganojodoplatinat.* $MnPtJ_6,9H_2O$. — Darst. wie beim Ca-Salz [S. 858]. Trocknen zwischen Papier neben $CaCl_2$. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1869**, 88 [III]; *Arch. phys. nat.* [2] **38**, (1870) 297 [III[a]]). — Trigonal. $\alpha = 72^\circ 8'$. (a : c = 1 : 1.8685.) r{100}. untergeordnet: d{110}, a{10$\bar{1}$}, c{111}. (100) : (010) = *103°35', (100) : (111) = 65°8'. D. 3.604, Mol.-Vol. 326.4. TOPSÖE (III). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 566).

(II). Luftbeständig. Ll. Die Lsg. zers. sich äußerst leicht beim Stehen. Topsöe (III).

			Topsöe.
D^2, β)			
Mn	55	5.80	5.85
Pt	198	20.86	20.33
6Br	480	50.58	50.56
$12H_2O$	216	22.76	
$MnPtBr_6,12H_2O$	949	100.00	

			Topsöe. (Mittel)
D^3, a)			
Mn	55	4.67	4.86
Pt	198	16.79	16.63
6J	762	64.77	64.84
$9H_2O$	162	13.77	
$MnPtJ_6,9H_2O$	1177	100.00	

b) *Manganoplatonitritjodid.* $MnPt(NO_2)_2J_2,8H_2O$. — Aus $BaPt(NO_2)_2J_2$ und $MnSO_4$. Abpressen. — Gelbe durchsichtige unregelmäßig sechsseitige große und sehr dünne Blätter. Wird an der Luft erst nach längerer Zeit und ebenso bei 100° völlig zers. Sll. in W. ohne Zers. Die Lsg. kann ohne nennenswerte Zers. auf dem Wasserbade konz. werden. L. F. Nilson (*Nova Acta Upsal.* [3] **10**, (1879) XVI, 20; *J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 190).

			Nilson.		
Mn	55	7.40	7.36	7.50	
Pt	198	26.65	26.68	26.25	
$2NO_2$	92	12.38			
2J	254	34.17			34.02
$8H_2O$	144	19.40			
$MnPt(NO_2)_2J_2,8H_2O$	743	100.00			
$MnSO_4+Pt$	349	46.97	46.91	46.83	

E. *Platin, Mangan und Kohlenstoff.* E[1]. *Manganoplatooxalat.* $MnPt(C_2O_4)_2,7H_2O$. — Darst. s. bei $H_2Pt(C_2O_4)_2,2H_2O$ [S. 335]. — Braune kupferglänzende Nadeln. Verliert bei 100° 5 Mol. H_2O (gef. 15.78%, ber. 16.30). — Gef. 10.35% Mn, 35.57 Pt (ber. 9.96, 35.33). H. G. Söderbaum (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **42**, (1885) X, 34).

E[2]. *Manganoplatocyanid.* $MnPt(CN)_4$. a) *Allein.* — Aus $KNaPt(CN)_4$ und $MnCl_2$. Trocknen bei 120°. W. Peters (*Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 171 [I]). — Eigelb. Peters. Farblose kleine spulförmige unl. Kristalle. [Nähere Angaben fehlen.] N. O. Holst (*Lunds Årsskr.* [II] **10**, (1873) VI, 34). Addiert in NH_3-Atm. im Eudiometer, indem es weiß wird, 2.848 bzw. 4.496 Mol. NH_3, behält davon in der Leere (dann braunstichig) 2 Mol. (gef. 2.023 bzw. 2.086) und nimmt in NH_3 von neuem, unter Weißwerden, 4 Mol. (gef. 4.4046 bzw. 4.129) auf. Peters.

b) *Mit Ammoniak.* — S. unter a).

E[3]. *Manganoplatinirhodanid.* $MnPt(SCN)_6$. a) *Allein.* — Aus $K_2Pt(SCN)_6$ und $MnCl_2$. Trocknen bei 100°. — Leuchtend rot. Addiert im Eudiometer ziemlich schnell 18 Mol. NH_3 (gef. 17.44 u. 17.65), indem es dunkelbraun wird, behält davon in der Leere, unter Hellbraunfärbung, 10 Mol. (gef. 10.133 u. 9.980) und nimmt dann von neuem 8 Mol. (gef. 7.778 u. 7.962) auf. Peters (I, 181). Bindet schnell unter Braunfärbung 22 Mol. CH_3NH_2 (gef. 21.89), behält davon in der Leere 6 (gef. 6.023) und nimmt dann von neuem 16 (gef. 15.95) auf. Die entsprechenden Zahlen für die Aufnahme von $(CH_3)_2NH$ sind: 18, 6, 12 (gef. 17.94, 5.782, 11.81) Mol. W. Peters (*Z. anorg. Chem.* **89**, (1914) 199, 205).

b) *Mit Ammoniak.* — S. unter a).

c) *Mit Methylaminen.* — S. unter a).

E[4]. *Manganoplatinihalogenidcyanide.* a) *Manganoplatinichloridcyanid.* $MnPtCl_2(CN)_4,2H_2O$. — Bzw. *Chlorplatinidcyanmangan.* $Mn.(CN)_4.PtCl_2,2H_2O$. — 1. Man leitet überschüssiges Cl in eine Lsg. von $MnPt(CN)_4$, filtriert vom MnO_2 ab und läßt kristallisieren. — 2. Durch Zers. von $BaPtBr_2(CN)_4$, $5H_2O$ mit $MnSO_4$. — Weißes fein kristallinisches Pulver (u. Mk. Würfel?), das in deutlichen Kristallen nicht erhalten werden konnte. Ll. in W. und Alkohol. HOLST.

b) *Manganoplatinibromidcyanid.* $MnPtBr_2(CN)_4,5H_2O$. — Bzw. *Bromplatinidcyanmangan.* $Mn.(CN)_4.PtBr_2,5H_2O$. — Aus der Ba-Verb. und $MnSO_4$. — Gelbrote Würfel, bisweilen kombiniert mit sehr untergeordneten Rhombendodekaedern. HOLST (*a. a. O.*, 32). Reguläre Kombinationen von {001} und {011}. Gelbrote Hexaeder mit von Rhombendodekaeder-Flächen abgestumpften Kanten. Genaue Messungen konnten wegen Streifung der Hexaederflächen nicht erhalten werden: (001) : (100) = 90°31' bis 89°51', (011) : (100) = 44°48' bis 45°24', (011) : (01$\bar{1}$) = 59°30' bis 60°13'. Wegen nicht völliger Durchsichtigkeit scheinbar doppelbrechend. TOPSÖE bei HOLST (*Ber. Wien. Akad.* [II] 73, (1876) 93). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 549). Verliert bei 176° Br, noch bevor das gesamte H_2O abgegeben ist. HOLST.

a)	Berechnet	HOLST. Gefunden	
Mn	11.88	12.40	
Pt	42.55	41.98	
Cl	15.33	15.02	
H_2O	7.78		7.80

b)	Berechnet	HOLST. Gefunden	
Mn	9.08	8.68	9.80
Pt	32.51		32.24
Br	26.40		26.45

c) *Manganoplatinijodidcyanid.* $MnPtJ_2(CN)_4$. — Bzw. *Jodplatinidcyanmangan.* $Mn.(CN)_4.PtJ_2$. — Darst. wie bei der Ba-Verb. [S. 850]. — Grünschwarze schwach glänzende Würfel. — Obgleich die Analysen [die nicht angeführt werden] besser auf eine Formel $MnPt(CN)_4,3MnPtJ_2(CN)_4$ stimmen, ist obige Zus. doch anzunehmen, da das analysierte Prod. längere Zeit gelagert und dabei allmählich J abgegeben hatte. HOLST (*a. a. O.*, 39).

Platin und Arsen.

A. *Platinarsenide.* a) *Das System.* — Die Abkühlungskurve der Legierungen mit 100 bis 71.68% Pt (andere versagten) besteht aus zwei Stücken (Beginn der Ausscheidung von Kristallart I bei 96% Pt 1486°, 94.2% 1364°, von Kristallart II bei 71.68% Pt 1369°, 77.60% 1213°, 81.95% 991°) und einer bei etwa 597° verlaufenden eutektischen Geraden. Die Zeiten der eutektischen Kristallisation sind (mit dem optischen Befunde in Uebereinstimmung) bei etwa 87% Pt am längsten. Danach erreicht die eutektische Gerade einerseits bei etwa 35% As, andererseits bei 100 oder nahezu 100% Pt ihr Ende. Die erstere Konz. entspricht nahezu Pt_2As_3 (ber. 36.7% As). Auf der Pt-Seite kann ein größeres Feld von Mischkristallen nicht vorhanden sein, denn eine Legierung mit 97.3% Pt zeigt im Schliffe noch bedeutende Mengen Eutektikum. Dessen sonst nicht wahrnehmbare Struktur läßt sich durch Aetzen mit schm. KOH kräftig herausarbeiten. K. FRIEDRICH u. A. LEROUX (*Metall.* 5, (1908) 148). Bei der Beständigkeit von Pt_3As_2 [vgl. unter c, α)] ist sein V. in der Schmelze nicht unwahrscheinlich. Die vor der B. von $PtAs_2$ [vgl. unter c, β^2)] erhaltene leichter schmelzbare Legierung ist vielleicht ein Eutektikum zwischen $PtAs_2$ und Platin. W. GUERTLER (*Metallographie, Berlin* 1912, I, 856).

b) *Legierungen von nicht angegebenen Formeln.* — 1. Erhitzen von 100 T. Platinschwamm mit überschüssigem As liefert unter lebhafter Feuererscheinung 173.5 T. Platinarsenid. A. F. GEHLEN (*Schw.* 20, (1817) 353). Die Rechnung für $PtAs_2$ ergibt 175.76. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. *Aufl.*, III, 1192). [Vgl. a. *J. Franklin Inst.* 1, (1826) 316.] In Platinfolie eingewickeltes As gibt vor dem

Lötrohre im Augenblicke des Schmelzens und der B. der Legierung sehr prächtige und schöne Feuererscheinungen. J. MURRAY (*Edinb. phil. J.* 4, (1821) 202). — 2. Beim Erhitzen von Pt mit As_2O_3 und Na_2CO_3 entstehen Platinarsenid und Natriumarsenat. Beim Erhitzen mit Pt allein wirken As_2O_3 und As_2O_5 nicht ein. GEHLEN. Mit Pt überzogener Arsenik raucht nach dem Erhitzen. N. W. FISCHER (*Kastn. Arch.* 11, (1827) 224). — S. a. S. 177. — Spröde und leichtflüssig. GEHLEN. Die leichte Zerstörung von Pt-Geräten beim Erhitzen mit arsenhaltigen Stoffen erklärt sich durch den außerordentlichen niedrigen Schmp. des Eutektikums Pt-As (597°). Die (aus den Bestandteilen im elektrischen Kohlenrohrofen aus den Bestandteilen) geschm. Legierungen entmischen sich während des Erstarrens sehr stark. FRIEDRICH u. LEROUX. Erhitzt man das Arsenid an der Luft immer stärker, ohne daß es schm., so verbrennt As allmählich, und man erhält poröses bearbeitbares Pt [S. 24]. R. W. FOX (*Ann. Phil.* 13, (1819) 467).

c) *Bestimmte Verbindungen.* α) Pt_3As_2. — Man erhitzt PtAsOH in reinem und trocknem CO_2 auf hohe Temp. — Weißglänzende metallisch aussehende geschm. M. Konz. sd. H_2SO_4 zers. — Gef. auf 1 g Pt 0.2524 g As, also Pt : As = 3 : 2. D. TIVOLI (*Gazz. chim. ital.* 14, (1884) 488).

β) Pt_2As_3. — S. unter a).

γ) $PtAs_2$. γ¹) *Natürlich.* — Als *Sperrylith.* — V. siehe S. 20. — Regulär, pentagonal-hemiedrisch. Meist Würfel mit Oktaeder, erstere allein häufig, letztere selten; bei einigen dazu e{210}, höchst selten d{110}. Der Würfel zeigt nur ausnahmsweise pyritoedrische Streifung. S. L. PENFIELD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 37, (1889) 71; *Z. Kryst.* 15, (1889) 290). Fast immer oktaedrischer Habitus. o{111} mit h{100}, zumeist auch e{210} und ein Dyakisdodekaeder, wohl x{10.5.2}. T. L. WALKER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 1, (1896) 110; *Z. Kryst.* 25, (1896) 561). Kubooktaeder oder Klumpen. W. E. HIDDEN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 6, (1898) 382). Kleine Körner mit glänzenden kristallinischen Flächen DONALD (*Eng. Min. J.* 1893, *Nr.* 9; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 52, (1893) 209). D^{20}. 10.602. Härte 6 bis 7. Spröde. Bruch muschlig. Zinnweiß, ähnlich wie Pt; Strich schwarz. Lebhaft metallglänzend. Undurchsichtig. H. L. WELLS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 37, (1889) 67 [I]). [S. a. C. HINTZE (*Handb. Miner., Leipzig* 1904, I^1, 812).] Glanz etwa wie der des Hg; in gewissem Licht aber Farbe und Aussehen wie die der dunkeln Zinkblende. Selbst in sehr dünnen Schichten völlig undurchsichtig. HIDDEN. Verspratzt schwach beim Erhitzen. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohre unverändert bis zum Schmp. des Glases; gibt im offenen leicht ein Sublimat von As_2O_3; schm. auf dem glühenden Pt-Blech unter Abgabe von As_2O_3-Dämpfen und Hinterlassung von porösem Pt. WELLS (I). Fast unl. in HNO_3. Ziemlich langsam l. in h. HCl, leichter l. in Königswasser. WALKER. Letzteres greift wenig an. WELLS (I). Nach WELLS (I):

	Pt	Rh	Pd	Fe	As	Sb	SnO_2	Summe
Gef.	52.53	0.75	Spur	0.08	40.91	0.42	4.69	99.38
	52.60	0.68	Spur	0.07	41.05	0.59	4.54	99.53
Ber.	56.47				43.53			100.00

S. a. die Angaben von WALKER auf S. 22.

γ²) *Künstlich.* — 1. Nach GEHLEN und MURRAY unter b). Man leitet As-Dämpfe über rotglühendes Pt im H-Strom. 0.3806 (0.5725, 1.0657) g Pt nehmen 0.2922 (0.4354, 0.8112) g As unter Erglühen auf, also auf 1 At. Pt 2.02 (2.00, 2.00) At. As. Nachdem ein Teil des As aufgenommen ist, schm. die M. unter Rotglut, wird aber schließlich fest und läßt baumförmige Gebilde aufschießen. WELLS (I, 69). — 2. Beim Schmelzen von gewaschenen und getrockneten Anodenschlämmen der elektrolytischen Kupferraffination mit Borax und Na_2CO_3 in der sehr dünnen Schicht Speise, die sich vom Metall schwierig absondert. Trennung durch Säuren und Waschen mit W., auf dem die Verb. schwimmt. E. J. WAGOR bei H. L. WELLS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 35, (1913) 171 [II]). — 3. Aus dem Gemenge der Hydroxyde. Unrein: Man schm. den getrockneten braunen Schlamm, der durch NH_3 bei der Verarbeitung der platinhaltigen Rückstände von der Goldscheidung nach der Entfernung des größten Teils des Pt und des Pd erhalten wird, mit Fluß und Kohle und behandelt mit k. Königswasser, wobei Kristalle, die sich in einem

aus viel Bi und Cu sowie aus Platinmetallen bestehenden Schmelzfluß gebildet haben, zurückbleiben. F. ROESSLER (*Synthese einiger Erzmineralien u. analoger Metallverbb. usw., Dissert., Berlin* 1895; *Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 64). — Nach (1) porös, sehr spröde. WELLS (I). Nach (2) mkr. zinnweise isometrische Kristalle mit außerordentlich glänzenden Flächen und scharfen Kanten, Würfel mit Oktaeder und Pyritoeder, von muschligem Bruch, WAGOR; (111):(100) = 54°34', 54°49' u. 55°5' (ber. 54°44'), (100):(210) = 25°40' u. 26°31' (ber. 26°34'), (111):(210) = 39°3' u. 39°31' (ber. 39°14'), W. E. FORD bei WELLS (II); von demselben Aussehen, derselben Größe und denselben pyrognostischen Eigenschaften wie γ[1]). WELLS (II). Nach (3) bleigraue, auf den Spaltflächen metallglänzende sehr harte (etwa Quarz) Würfel, {100} mit {111} und {201}, von meist mehreren mm Durchmesser, treppenförmig vereinigt oder regelmäßig durcheinander gewachsen, unvollkommen spaltbar nach dem Würfel. [Abbildungen im Original; über andere noch unreinere Kristalle vgl. *a. a. O.*, 61.] ROESSLER. Erhitzen auf helle Rotglut in H schm. nicht und verändert nicht; allmähliches (damit nach Abgabe eines Teils des As das Prod. nicht schm.) in Cl spaltet sämtliches As ab. WELLS (I). — [FRIEDRICH u. LEROUX konnten Legierungen mit mehr als 28 % As wegen der starken Verluste an As nicht darstellen.] — Verlust beim Erhitzen an der Luft 42.7 % (Unterschied vom ber. 0.8). WAGOR. Gef. nach (3) 51.07 % Pt, 4.26 Ir, 0.42 Cu, 0.25 Fe, 39.69 As, 2.19 Sb, 0.95 Bi, Summe 98.83 (ber. 56.32 Pt, 43.68 As). ROESSLER.

B. *Platin, Arsen und Sauerstoff.* a) *Platiniarsenite.* α) $3PtO_2,2As_2O_3$. *Platiniorthoarsenit.* $Pt_3(AsO_3)_4$. — Man vermischt alkoh. $PtCl_4$-Lsg. mit As_2O_3-Lsg. und fügt absol. A. zu. — Hellgelber Nd. Wird bei gewöhnlicher Temp. unter Abscheidung von arsenhaltigem Pt und B. von As_2O_5 zers. A. STAVENHAGEN (*J. prakt. Chem.* [2] 51, (1895) 41; *Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 404).

β) PtO_2,As_2O_3. — Man gibt zu $PtCl_4$-Lsg. äq. Mengen $K_2O,2As_2O_3$ und trocknet bei 100°. — Hellgelb. Gibt beim Glühen As_2O_3 ab und hinterläßt schwammiges Pt mit einem bedeutenden Gehalt an As. KOH greift nicht an. L. in KCN zu einer farblosen Lsg., die die Rkk. des Platinodoppelcyanids zeigt. C. REICHARD (*Ber.* 27, (1894) 1027).

α)		STAVENHAGEN.
PtO_2	63.19	63.15
As_2O_3	36.81	36.52
$3PtO_2,2As_2O_3$	100.00	99.67

β)		REICHARD.
Pt	45.71	45.58
As	35.34	35.28
O	18.95	19.14
$PtAs_2O_5$	100.00	100.00

b) *Platiniarsenat.* — In $Pt(NO_3)_4$ durch Natriumarsenat hellbrauner Nd., l. in HNO_3. T. THOMSON (*Ann. Phil.* 15, (1820) 84; *Schw.* 29, (1820) 435). — Mengt sich in roten Kristallen dem K_2PtCl_6 bei, wenn man die Lsg. des PtAsOH in Königswasser fällt. TIVOLI (*a. a. O.*, 489).

c) PtAsOH. — Man leitet AsH_3, der nur H, nicht H_2S und PH_3 enthält, in $PtCl_4$-Lsg. (2 g Pt in 60 ccm), bis die nach wenigen Minuten auftretenden schwarzen glänzenden Flitter sich zusammengeballt haben und die Fl. vollständig entfärbt ist, und trocknet den nicht gewaschenen Nd. bei 120° bis 130°. Ausbeute 2.9310 g (ber. 2.9304). — Schwarzes sehr feines Pulver. Glühen an der Luft hinterläßt reines Pt. Starkes Erhitzen in CO_2 liefert Pt_3As_2 (gef. 0.460 g H_2O, ber. 0.0455). Hygroskopisch. W. löst nicht, zers. etwas. KOH verändert nicht. Rauchende HNO_3 greift nicht an. Konz. H_2SO_4 zers. erst in der Hitze, dann aber schnell und vollständig in Platinschwamm und As_2O_3 unter Entw. von SO_2 (gef. 31.4, ber. 30.8 ccm). Verd. HCl zers. leicht; konz. sd. schneller, aber unvollständig, unter Hinterlassung eines schwarzen arsenärmeren Pulvers. Königswasser löst vollständig. A. zers. langsam unter Verlust an As. Flüchtige Oele entzünden (z. B. beim Trocknen der feuchten Verb. im Exsikkator, dessen Hahn mit Vaselin eingefettet ist), sodaß sich As_2O_3-Dämpfe entwickeln. — Gef. auf 2 g Pt 0.7580 u. 0.7564 g As, also Pt : As = 1 : 1; 1 g Pt in 1.4654 g der Verb. TIVOLI (*a. a. O.*, 487).

C. *Platin, Arsen und Stickstoff.* a) *Ammoniumplatoarsenit.* *Bzw.* $5(NH_4)_2O,As_2O_3,3[2PtO,As_2O_3],7H_2O$. — Erwähnt von W. GIBBS (*Am. Chem. J.* **8**, (1886) 290).

b) *Ammoniumplatiniarsenit* [?]. — Beim Mischen von H_2PtCl_6 mit wss. As_2O_3 und dann mit wenig NH_3 entsteht ein gelber, bald lauchgrüner Nd. Beim Erhitzen sublimieren NH_4Cl und As_2O_3 und hinterbleibt Platin. F. J. SIMON (*Pogg.* **40**, (1837) 441; *Ann.* **23**, (1837) 271). Der gelbe Nd. zeigt u. Mk. eine große Uebereinstimmung mit $(NH_4)_2PtCl_6$. Ein Salz von konstanter Zus. läßt sich nicht darstellen. STAVENHAGEN.

D. *Platin, Arsen und Schwefel.* a) *Platinisulfarsenit.* — Der anfangs dunkelgelbe Nd. wird allmählich dunkelbraun und nach dem Trocknen schwarz. Er verliert bei der Dest. einen Teil des As_2S_3, schm. und gesteht dann beim Erkalten zu einer schwarzen M. von glasigem Bruche; entwickelt in der Weißglut noch mehr As_2S_3 und schrumpft zu einem heller gefärbten porösen Klumpen zusammen, der noch S und As enthält und vor dem Lötrohr leicht schmilzt. BERZELIUS (*Pogg.* **7**, (1826) 150).

b) *Platinisulfarsenat.* — Sowohl Na_3AsS_4 als auch $NaAsS_3$ gibt mit wss. H_2PtCl_6 eine dunkelgelbe Fl., die sich allmählich dunkelbraun färbt und durch $FeSO_4$ unter Fällung eines braunschwarzen Prod. entfärbt wird. BERZELIUS.

E. *Platin, Arsen und Halogene.* $3Pt,2AsCl_3$ [?]. — Entsteht nach $3PtCl_2 + 2AsH_3 = 3Pt,2AsCl_3 + 6H$. NAPOLI (*J. prakt. Chem.* **64**, (1855) 93). [Vgl. a. S. 193.]

F. *Platin, Arsen und Kohlenstoff.* a) *Platonitrat-Kakodyloxyd.* $Pt(NO_3)_2,As_2(CH_3)_4O,H_2O$. — S. $[Pt\{As_2(CH_3)_4O\}(NO_3)_2],H_2O$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 645.

b) *Platosulfat-Kakodyloxyd.* $PtSO_4,As_2(CH_3)_4O,H_2O$. — S. entsprechend a) auf S. 645.

c) *Platochlorid-Triäthylarsin.* α) $PtCl_2,2As(C_2H_5)_3$. — Siehe $[Pt\{As(C_2H_5)_3\}_2Cl_2]$ auf S. 602.

β) $PtCl_2,4As(C_2H_5)_3$. — Siehe $[Pt\{As(C_2H_5)_3\}_4]Cl_2$ auf S. 492.

d) *Platinichlorid mit Alkyl- und Benzylarsinchlorhydraten und -arsoniumchloriden.* — Siehe S. 406 bis 408.

e) *Platohalogenide-Kakodyloxyd.* α) $PtCl_2,As_2(CH_3)_4O,H_2O$. — S. entsprechend a) auf S. 645.

β) $PtBr_2,As_2(CH_3)_4O,H_2O$. — S. entsprechend a) auf S. 646.

γ) $PtJ_2,As_2(CH_3)_4O,H_2O$. — S. entsprechend a) auf S. 646.

G. *Platin, Arsen und andere Metalle.* a) *Kaliumarsenit-Platochlorid.* *Bzw.* $K_2O[As_2O_3,2PtCl_2],2H_2O$. — Erwähnt von GIBBS.

b) *Platinsilicidarsenid.* — Beim Zusammenschmelzen von Pt mit Si und überschüssigem As unter einer Decke von Kryolith und NaCl, wie die Zinklegierung [*ds. Handb.* IV, 1, 104]. — Fast weiß, sehr hart. Fast unlöslich in HNO_3, selbst bei tagelangem Erwärmen. WINKLER (*J. prakt. Chem.* **91**, 193; *C.-B.* **1864**, 777).

c) *Wolframatarsenite.* *Bzw.* *Arsenosowolframate.* α) $6PtO,6Pt(NH_3)_4O,22WO_3,6As_2O_3,40H_2O$. *Bzw.* $6Pt(NH_3)_4O,3[2PtO,As_2O_3],22WO_3,3As_2O_3,40H_2O$. — Durch Digerieren oder Kochen von C, a) mit sauren Wolframaten oder von $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ mit Arsenosowolframaten. GIBBS.

β) $12Pt(NH_3)_4O,6PtCl_2,24WO_3,4As_2O_3,60H_2O$. *Bzw.* $12Pt(NH_3)_4O,3[2PtCl_2,As_2O_3],24WO_3,As_2O_3,60H_2O$. — Durch Kochen von G, a) mit sauren Wolframaten, oder wie α). GIBBS.

γ) *Phosphorwolframatarsenite.* — Durch Kochen oder Digerieren von Arsenosophosphorwolframaten mit $PtCl_2$ oder der Tetraminverb. GIBBS.

d) *Molybdatarsenite. Bzw. Arsenosomolybdate.* α) $2PtO,2Pt(NH_3)_4O,12MoO_3,2As_2O_3,27H_2O$. *Bzw.* $2Pt(NH_3)_4O,[2PtO,As_2O_3],12MoO_3,As_2O_3,27H_2O$. — Durch Digerieren oder Kochen von $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ mit Arsenosomolybdaten, oder von C, a) mit sauren Molybdaten. — Blaßgrün. GIBBS.

β) *Phosphormolybdatarsenit.* — Entsprechend c, γ). GIBBS.

Platin und Antimon.

A. *Platinantimonide.* a) *Das System.* — Die thermische Unters., die mehrfach durch die optische zu bestätigen war, ergibt bei 0 bis 91.3 % Pt für erstarrte Legierungen sicher die Gefügebildner: reines (Schmp. 631°) oder nahezu reines Sb, $PtSb_2$ (ber. 44.7 % Pt) und Pt_5Sb_2. Bei den platinreichsten Legierungen könnte außerdem noch reines Pt als Gefügebestandteil mit auftreten. Sb mit 0.1 % Pt hat kein einheitliches Gefüge mehr. Die Linie für Sb (I) erreicht bei 44.7 % Pt ihr Ende, die Kurve (II) für $PtSb_2$ mit 1226° ihren Höchstpunkt (Beginn der Ausscheidung bei 5% Pt 861°, 20% 1114°, 30% 1181°, 40% 1221°, 44.7% 1226°, 50% 1211°, 55% 1177°, 60% 1115°). Während für Konzz. unter 44.7 % Pt aus der Schmelze sich $PtSb_2$ unmittelbar ausscheidet und bei weiterer Abkühlung auch bestehen bleibt, setzt sich bei Konzz. über 44.7 % Pt die Verb. mit Resten der Mutterlauge um zu einem an Pt reicheren Prod. (III) (PtSb (ber. 61.8 % Pt) bzw. Mischkristallen). Dieses scheidet sich bei 65 % bis 76 % Pt primär aus der Schmelze ab. Beginn der Ausscheidung bei 47.5 % Pt 1045°, 50 % 1042°, 52.5 % 1035°, 55 % 1044°, 57.5 % 1050°, 60 % 1050°, 62.5 % 1053°, 65 % 1041°, 70 % 900°, 75 % 723°. Die Kristallisation dauert am längsten zwischen 60 % und 65 % Pt. Das Prod. III wird bei weiterer Abkühlung zerstört unter Rückbildung eines an Sb reicheren Körpers, der sich in seiner Zus. wieder $PtSb_2$ nähert. Die eutektische Gerade liegt bei etwa 680°. Sie konnte bis 50 % Sb verfolgt werden. An der B. des Eutektikums ist außer dem an Sb reichen Körper ein an Pt sehr reicher, vielleicht Pt selbst, beteiligt. Durch Rk. im festen Zustande entsteht bei etwa 640° mit einer Zeithöchstdauer bei 80 % Pt die Verb. Pt_5Sb_2 (ber. 80.2 % Pt). Das Gefüge kann schon nach dem Polieren erkannt werden. Aetzen verbessert es nicht, wohl aber Anlassen bei 200° bis 300°. Dadurch wird $PtSb_2$ tief schwarz. Pt_5Sb_2 erscheint weiß. K. FRIEDRICH u. A. LEROUX (*Metall.* 6, (1909) 1). Das zu weite Ausgreifen der PtSb entsprechenden Eutektikalen braucht nicht durch einen Rückzerfall der Verb. bei tieferen Tempp. erklärt zu werden, sondern ergibt sich aus peritektischen Gleichgewichtsstörungen. Es ist noch unentschieden, wie weit das Homogenfeld, in dem Pt_5Sb_2 liegt, reicht. W. GUERTLER (*Metallographie, Berlin* 1912, I, 775). [Vgl. a. K. BORNEMANN (*Metall.* 8, (1911) 686).]

b) *Legierungen von nicht angegebener Formel.* — 1. Sb verbindet sich beim Schmelzen mit Pt schon über der Spiritusflamme unter Feuererscheinung. J. MURRAY (*Edinb. phil. J.* 4, (1821) 202). 1 At. Pt und 2 At. Sb liefern durch halbstündiges Schmelzen bei Rotglut und langsames Erkalten einen König mit viel unverbundenem Sb. CHRISTOFLE (*Rech. sur les combin. de l'antimoine, Göttingen* 1863, 1). 1 T. Pt-Schwamm vereinigt sich mit 2 T. Sb-Pulver leicht und unter lebhaftem Erglühen, schm. bei stärkerem Erhitzen. A. F. GEHLEN (*Schw.* 20, (1817) 353). Darst. wie bei Platinchrom [S. 879]. BARUS. — 2. Man erhitzt $PtCl_4,2Sb(CH_3)_4Cl$. So in Kugeln. H. LANDOLT (*Ann.* 84, (1852) 61). — Harter spröder König von D. 9.6 mit grauem kristallinischem Bruch, in den Höhlungen Kristalle, die nach SARTORIUS

von Waltershausen hexagonal sind. Christofle. Hellstahlgrau, spröde, feinkörnig. Gehlen. Ggw. von Pt macht die Kristalle des Sb kleiner, F. Roessler (*Dissert.*; *Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 77). Die an Sb reichen Legierungen neigen zum starken Seigern. Friedrich u. Leroux. Spezifischer elektrischer Widerstand einer Legierung von D°. 20.75 bei 0° 29.5 mit den Temp.-Koeffizienten $\alpha_0^{100} \times 10^3 = 1.11$, $\alpha_0^{357} \times 10^3 = 1.09$. C. Barus (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **36**, (1888) 434). — Verliert sein Sb beim Erhitzen an der Luft fast vollständig und hinterläßt hämmerbares Platin. Fox (*Ann. Phil.* **13**, (1819) 467). Das Pulver schm. leicht vor dem Lötrohr und verliert sämtliches Sb. Unl. in HNO_3 und HCl, ll. in Königswasser. Christofle. Durch Kochen mit Königswasser läßt sich das Sb nicht völlig entfernen. Landolt.

c) *Bestimmte Verbindungen.* α) Pt_5Sb_2. — S. unter a).

β) PtSb. — S. unter a).

γ) $PtSb_2$. — S. a. unter a). — 1. Man schm. als Pulver 400 g Sb mit 10 g Pt unter Glas im Koksofen und behandelt den König, in dem die Kristalle der Verb. fast nur an der unteren Außenseite sitzen, längere Zeit mit einem Gemische von 1 T. verd. HNO_3 (D. 1.1) und 1 T. konz. Weinsäure. Roessler (*a. a. O.*, 67). — 2. Man leitet SbH_3 in $PtCl_4$-Lsg. Simon (*Pogg.* **42**, (1832) 63). Der Nd. enthält auch $PtCl_2$ und Sb, die durch ein Gemisch von KCN und Kaliumsulfid ausgezogen werden können. Christofle. Er weist wenig $PtSb_2$ auf. R. Bartels (*Ueber die Einw. des SbH_3 auf Metallsalz-Lsgg.*, *Dissert.*, *Berlin* 1889, 10). [Vgl. a. S. 193.] — 3. Aus saurer $Na_2Pt(SO_2)_2$-Lsg. Bartels. — Nach (1): Dunkelgraue glänzende sehr harte und spröde Oktaeder, zuweilen mit dem Würfel, meist einseitig ausgebildet [Abbildungen im Original], teilweise mehrere mm lang. Roessler. Schmp. 631°. Friedrich u. Leroux. — Nach (2): Verliert vor dem Lötrohr oder beim Glühen im trocknen Cl-Strom Sb völlig. Christofle. — Gef. 44.37% Pt, 54.93 Sb, Summe 99.30 (ber. 44.83, 55.17). Roessler.

B. *Platin, Antimon und Kohlenstoff.* a) *Platochlorid-Triäthylstibin.* $PtCl_2,2Sb(C_2H_5)_3$. — Siehe $[Pt\{Sb(C_2H_5)_3\}_2Cl_2]$ auf S. 602.

b) *Platinichlorid-Tetraalkylstiboniumchloride.* — Siehe S. 409.

C. *Platin, Antimon und andere Metalle.* a) *Platinantimonstrontium.* — Aus den Bestandteilen. J. Murray (*Edinb. phil. J.* **6**, (1822) 387).

b) *Platinantimonberyllium.* — Die Farbe liegt zwischen der von reinem Ni und raffiniertem Ag. Läßt sich kaum mit dem Messer schaben. Das im Stahlmörser erhaltene Pulver ist weniger körnig als das von a). Murray.

c) *Platinantimonaluminium.* — Sehr ähnlich b), einen Schatten dunkler. Murray.

d) *Platinantimonsilicid.* α) *Allein.* — Wenig hämmerbar. Zuweilen an den Kanten so hart (vielleicht wegen unvollkommenen Legierens des Si), daß es Glas ritzt. Weniger glänzend als β). Murray (*a. a. O.*, 386).

β) *Mit Kohlenstoff.* — Körnig. Schwierig mit dem Messer zu schaben. Im Stahlmörser stark glänzendes Pulver. Murray.

e) *Wolframat-* und *Molybdatantimonite.* — Werden bestehen und entsprechend den Arseniten [G, c) und G, d) auf S. 896 u. 897] zu erhalten sein. W. Gibbs (*Am. Chem. J.* **8**, (1886) 289).

Platin und Tellur.

A. *Platintelluride.* a) *Allgemeines.* — 1. Pt und Te, die fein verteilt und innig gemengt sind, vereinigen sich bei gelindem Erhitzen unter lebhaftem Erglühen. [S. a. den ersten Teil von Darst. (1) unter b, β).] C. ROESSLER (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 406). — 2. Pt-Lsgg. werden durch Te reduziert. [Vgl. aber unter B.] Na_2Te-Lsg. erzeugt in einer überschüssiges $PtCl_4$ (dargestellt durch Erhitzen von Ag_2PtCl_6 in wss. Aufschwemmung) enthaltenden Lsg. einen schwarzen schweren Nd. von reinem Pt. Das Te ist als $TeCl_4$ in der Lsg. CH. AUSTIN TIBBALS JR. (*J. Am. Chem. Soc.* 31, (1909) 911). — 3. Man fällt eine Te enthaltende Platini-Lsg. (mit überschüssigem $PtCl_4$) durch SO_2. Die Ndd. haben wechselnde Zus. Mengenverhältnis zwischen Pt und Te, Grad der Verd. und Dauer der Einw. von SO_2 mögen von Einfluß sein. ROESSLER (*a. a. O.*, 410). — Schwarz. Schm. man vor dem Lötrohr auf Kohle, so bleibt die unter Ausstoßung eines weißen Rauches gebildete Kugel nach Entfernung der Flamme noch einige Zeit fl. und erstarrt dann unter Zusammenzucken und Ausbildung der Oberfläche (unter der Lupe) als Kristall. Die Erscheinung kann oft [vgl. unter b, α), b, β) und b, γ)] hervorgerufen werden, ehe die Oberfläche des Korns rein kuglig wird. ROESSLER (*a. a. O.*, 406).

b) *Einzelne Verbindungen.* α) Pt_2Te. — Schm. man ein Tellurid [vgl. unter a) und b, γ)] wiederholt und läßt erkalten, so tritt die polyedrische Kristallisation auf der Oberfläche so lange ein, bis der Te-Gehalt auf den etwa α) entsprechenden gesunken ist. — Von mattgrauem kristallinischem Bruch. ROESSLER (*a. a. O.*, 409).

			ROESSLER.	
Pt	75.30	72.96	73.46	72.85
Te	24.70	26.85	25.80	25.22
Pt_2Te	100.00	99.81	99.26	98.07

β) PtTe. — 1. Man mengt im einseitig geschlossenen Glasrohr 150 mg fein verteiltes Pt und 100 mg gepulvertes Te, erhitzt gelinde, bis die Elemente sich verbunden haben und dann in der h. Gebläseflamme, bis die M. mit dem Glase zusammengeschmolzen ist, sprengt letzteres durch Eintauchen in k. W. ab, schm. das Korn, an dem noch keine Kristallflächen sichtbar sind, in der gerade hinreichenden Höhlung einer möglichst wagerecht liegenden Kohle in der Flamme eines Gaslötrohrs, bis es vollkommen dünnfl. geworden ist, und läßt in der rußenden Flamme erkalten. Dadurch bewahrt man den Polyederflächen spiegelnden Glanz, während sie beim Erkalten an der Luft matt anlaufen. Die Darst. ist besonders geeignet, wenn man die Kristallisationserscheinungen der Verb. beobachten will. — 2. Man erhitzt γ) auf Kohle vor dem Lötrohre mit oxydierender Flamme so lange, bis es eben zu einer dünnfl. leicht beweglichen Kugel zusammengeflossen ist. — Polyeder, die wie Einzelkristalle aussehen. Die häufigste Form gleicht der eines Ikositetraeders. Doch treten auch verwickelte unsymmetrische Gestalten auf, die zu keinem Kristallsysteme im Beziehung zu stehen scheinen. Mit spiegelndem Glanze; matt beim Erkalten der Schmelze an der Luft. Von ausgesprochener Spaltbarkeit. ROESSLER (*a. a. O.*, 408).

			ROESSLER.	
		nach	2)	
Pt	60.38	61.28	61.52	59.92
Te	39.62	38.51	38.07	
PtTe	100.00	99.79	99.59	

Das Original gibt bei den ber. Zahlen für Pt irrtümlich 60.30, bei den gef. 60.28 statt 61.28 an. P.

γ) $PtTe_2$. — 1. Man erhitzt ein inniges Gemenge von fein verteiltem Pt mit überschüssigem Te gelinde, kocht die gröblich zerstoßene erstarrte Schmelze mit konz. KOH (2 T. KOH auf 1 T. W.) (auch verd. k. HNO_3 ist anwend-

bar) so lange, bis dieses sich nicht mehr rot färbt, wäscht und trocknet. — 2. Deutlichere Kristalle: Man schm. fein verteiltes Pt mit etwa 10 T. Te in einem Tiegelchen bei hoher Temp. unter Borax zusammen, läßt langsam erkalten und behandelt mit verd. k. HNO_3. — Graues kristallinisches Pulver; nach (2) bei schwacher Vergrößerung verzerrte glänzende Oktaederchen. Unschmelzbar unter Luftabschluß unter dem Sdp. des Te. Schm. in der Lötrohrflamme nach Verlust von wenig Te zu einer teigigen M., die unter Verlust von Te immer dünnflüssiger [vgl. unter β)], dann wieder strengflüssiger wird und nach Abgabe des gesamten Te zu Pt erstarrt. Sd. konz. KOH entzieht kein Te; färbt bei Ggw. von Zn bald tief rot. Konz. HNO_3 greift selbst beim Kochen schwierig an. ROESSLER (*a. a. O.*, 406).

		ROESSLER.	
Pt	43.24	44.12	43.98
Te	56.76	56.10	56.23
$PtTe_2$	100.00	100.22	100.21

δ) $PtTe_4$. — Aus Pt und Te. [Vgl. a. unter a).] TIBBALS.

B. *Platin, Tellur und Sauerstoff. Platotellurit* [?]. — Te schlägt [vgl. a. bei (2) unter A, a)] aus Pt-Lsg. sehr langsam ein schwarzes Pulver nieder, das eine Verb. beider Oxyde zu sein scheint. N. W. FISCHER (*Pogg.* 12, (1828) 503).

C. *Platinisulfotellurit.* $3PtS_2,2TeS_2$. — K_2TeS_3 färbt H_2PtCl_6-Lsg. dunkelgelb. Nach einigen Tagen fällt die Verb. — Dunkelblaue durchscheinende Flocken, getrocknet schwarz. BERZELIUS (*Schw.* 34, (1822) 81).

D. *Platinichlorid-Trimethytelluroniumchlorid.* $PtCl_4,2(CH_3)_3TeCl$. — Siehe r) auf S. 409.

Platin und Wismut.

A. *Platinwismut.* a) *Das System und Legierungen von nicht angegebener Formel.* — Das System ist, so weit unsere Kenntnisse reichen, sehr ähnlich Platinblei. W. GUERTLER (*Metallographie, Berlin* 1912, I, 622). — Pt wird von fl. Bi leicht und reichlich aufgenommen. CL. WINKLER [nach Verss. von W. OHL] (*Z. anal. Chem.* 13, (1874) 375). Beide (1 T. Pt-Schwamm auf 2 T. Bi) verbinden sich leicht, ohne Feuererscheinung, A. F. GEHLEN (*Schw.* 20, (1817) 353), unter sehr schöner, J. MURRAY (*Edinb. phil. J.* 4, (1821) 202) [vgl. a. *J. Franklin Inst.* 1, (1826) 316], zu einer bläulichgrauen spröden leichtfl. Legierung von blättrigem Bruch. GEHLEN. Man schm. Bi auf Kohle vor dem Lötrohr, trägt Pt-Blechschnitzel in die fl. Metallkugel ein und bläst weiter bis zum Gleichmäßigwerden (leicht). So mit 90% bis 99% Bi. WINKLER (*a. a. O.*, 369). Verf. wie bei Platinchrom [S. 879]. BARUS. — Ggw. von Pt macht die Kristalle des Bi kleiner. F. ROESSLER (*Dissert.*; *Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 77). — Die Legierungen mit 90% bis 99% Bi sind sehr spröde. WINKLER (*a. a. O.*, 375). — Erniedrigung des Punktes der beginnenden Erstarrung des Bi durch 0.2 bis 1.2 At.-% Pt im Mittel 2.02. C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*Chem. N.* 62, (1890) 280; *J. Chem. Soc.* 61, (1892) 911). Im einzelnen (*a. a. O.*, 896):

At.-% Pt	0.206	0.638	1.19	1.093	1.01	0.939
Erniedrigung	2.09	2.18	1.84 (gesätt.)	1.9 (gesätt.)	2.14	2.16

Bei etwa 1 At.-% Pt scheint ein eutektischer Punkt erreicht zu sein. GUERTLER. Bei ruhigem Schmelzen trennen sich beide Metalle unvollkommen nach ihrem spez. Gew. [Aeltere Angabe, Fox?.] — Spezifischer elektrischer Widerstand

der Legierung von D°. 21.33 bei 0° 15.83, mit den Temp.-Koeffizienten $\alpha_0^{100} \times 10^8 = 2.10$ und $\alpha_0^{357} \times 10^8 = 2.03$. C. BARUS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **36**, (1888) 434). — Bei starkem Glühen an der Luft verbrennt das meiste Bi zu Bi_2O_3, bis der Rückstand nicht mehr schmelzbar ist. FOX (*Ann. Phil.* **13**, (1819) 467). L. in HNO_3 [im Gegensatz zu den Legierungen des Pt mit Na, Cu, Ag, A. VON DER ROPP (*Eine Unters. über die Oxydation des Pt durch HNO_3 u. s. w.*, *Dissert.*, *Berlin* **1900**, 19)] unter Abscheidung nur eines Teils des Pt. in ziemlich kompakter, fast körniger Gestalt. Die Löslichkeit des Pt steigt mit sinkendem Gehalte der Legierung daran. Die Konz. der HNO_3 ist von Einfluß. Im einzelnen werden aus Legierungen mit p% Bi x% Pt gel. von:

	HNO_3 von D. 1.398				HNO_3 von D. 1.298			
p% Bi	90.00	95.01	97.40	98.95	90.04	94.93	97.02	98.90
x% Pt	13.87	20.74	25.36	49.12	19.31	20.22	41.51	64.16
Durchschnitt		27.27				36.30		

	HNO_3 von D. 1.190				rauchender HNO_3 von D. 1.298	
p% Bi	90.07	95.00	97.56	98.87	89.75	96.84
x% Pt	4.48	5.92	8.46	10.00	3.23	18.40
Durchschnitt		7.40			10.81	

WINKLER (*a. a. O.*, 375).

b) $PtBi_2$. — Man schm. 400 g Bi mit 10 g Pt unter Glas im Koksofen, läßt langsam erkalten und behandelt mit verd. k. HNO_3. — Dunkelgraue, braun und blau anlaufende, außerordentlich spröde, unregelmäßig durcheinander gewachsene quadratische(?) Blättchen, zum Teil von einigen mm Durchmesser. Verd. HNO_3 löst wohl etwas Bi. (Daher der zu geringe Gehalt bei der Analyse.) — Gef. 34.08% Pt, 64.19 Bi und (aus dem Bi angereichert) 0.85 Ag, Summe 99.12 (ber. 31.92, 68.08). F. ROESSLER (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 69).

B. *Wismutplatocyanid.* — $K_2Pt(CN)_4$ gibt mit Bi-Salzen einen weißen pulvrigen Nd. GMELIN.

Platin und Zink.

I. Platin und Zink allein, mit Stickstoff und mit Schwefel. A. *Platinzink.* a) *Das System.* — Nach den bekannt gewordenen Angaben treten im Zustandsdiagramm an der Seite des Pt feste Lsgg. von Zn in Pt auf, bis etwa 12% Zn oder wahrscheinlich noch etwas mehr. Ferner deutet schon die kräftige Verb.-Wärme auf das Vorhandensein mindestens einer intermediären Kristallart. Wahrscheinlich sind mehrere anzunehmen. Unter ihnen hat die zinkreichste vielleicht die Formel Pt_2Zn_3 und ist bei recht hohen Tempp. schmelzbar. Zwischen ihr und Zn ist nach CH. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* **71**, (1897) 421) eine Peritektikale vorhanden, auf der nach Kristallisation von Pt_2Zn_3 reines Zn krist. W. GUERTLER (*Metallographie*, *Berlin* **1912**, I, 483). — Auf geätzten Schliffen einer Legierung mit 10% Pt erscheinen dicht gedrängte Stäbchen und Nadeln, auf Schliffen einer Legierung mit 3% Pt nach Aetzung mit verd. H_2SO_4 auf fein körnigem glänzendem Grunde von fast reinem Zn unregelmäßige Grübchen von 50 bis 300 μ und auf deren Grunde bräunliche Nadeln, Kreuze und sechsstrahlige Rosetten von annähernd $PtZn_2$. H. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier.*, *Hamburg u. Leipzig* **1894**, 42). Tropft man bis 4% Pt in geschm. Zn, so scheint es sich schnell zu lösen, ändert aber den Punkt der beginnenden Erstarrung des Zn nicht wesentlich. HEYCOCK u. NEVILLE.

b) *Legierungen von nicht angegebener Formel.* — 1. Pt löst sich einfach in Zink. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. H. DEBRAY (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1559). 1 T. Pt-Schwamm verbindet sich mit $1^1/_2$ bis 2 T. Zn noch vor dem Glühen unter lebhafter, bis zur Explosion steigender Feuererscheinung. A. F. GEHLEN (*Schw.* **20**, (1817) 353); R. W. FOX (*Ann. Phil.* **13**, (1819) 467). In Platinfolie eingewickeltes Zn legiert sich unter Ausstrahlung eines kräftig blauen Lichtes. Die Rk. ist lebhafter als bei andern Metallen. J. MURRAY (*Edinb. phil. J.* **4**, (1821) 203; **6**, (1822) 386). Ueber Licht- und Wärme-Entw. bei Vereinigung von Pt mit Zn s. a. R. BÖTTGER (*Pharm. C.-B.* **1838**, 128). Man schm. im Thontiegel unter Boraxglas. Dann verdampfen (bei Legierungen mit 90 bis 99 % Zn) etwa 8 % des Zinks. Cl. WINKLER [nach Verss. von W. OHL] (*Z. anal. Chem.* **13**, (1874) 376). Nach dem Verf. bei Platinchrom [S. 879]. C. BARUS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **36**, (1888) 433). — 2. Zn-Dampf wirkt bei Ggw. von H oder in der Leere auf dünne über den Sdp. des Zn erhitzte Platinfolie langsamer als Cd-Dampf. HODGKINSON, WARING u. DESBOROUGH (*Chem. N.* **80**, (1899) 185). Zinkdämpfe greifen, wohl unter B. einer Legierung, Pt-Elektroden in Entladungsröhren stark an, schwellen sie stark auf und machen sie brüchig. A. POSPIELOW (*Ber. d. physik. Ges.* **5**, (1907) 345). — 3. Auf Pt elektrolytisch niedergeschlagenes Zn legiert sich damit. CH. A. KOHN u. J. WOODGATE (*J. Soc. Chem. Ind.* **8**, 256; *C.-B.* **1889 II**, 55). Auch T. SLATER PRICE (*Chem. N.* **97**, 89; *C.-B.* **1908 I**, 1329). — 4. Elektrolysiert man $ZnSO_4$-Lsg. mit Pt-Anoden, so nimmt das kathodisch niedergeschlagene Zn äußerst geringe Mengen Pt (1 mg auf 80 g Zn) auf. F. MYLIUS u. O. FROMM (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 161). Der Angriff der Anoden erfolgt namentlich bei Ggw. geringer Mengen organischer Verbb. oder von Fluoriden. Zuweilen lösen sie sich mit einer Stromausbeute bis zu 40 %. Das an der Kathode mit abgeschiedene Pt veranlaßt B. von Zinkschwamm. V. ENGELHARDT (*Metall* **10**, (1912/13) 65). — 5. Wärmeentw. bei Einw. von Pt und Zn-Na-Legierung auf einander: J. W. DÖBEREINER (*Schw.* **42**, (1824) 182; *Kastn. Arch.* **3**, (1824) 89). — 6. Zink scheidet, wie bekannt, aus verd. Pt-Lsgg. Platinzink ab. F. MYLIUS u. O. FROMM (*Ber.* **27**, (1894) 630).

Bläulichweiß, sehr hart, leicht schmelzbar. Pt wird durch $^1/_4$ T. Zn, Zn durch $^1/_{20}$ Pt spröde. GEHLEN; FOX. Die Legierungen mit 90 % bis 99 % Zn sind sehr spröde. WINKLER. Spezifischer elektrischer Widerstand bei 0° (s_0) und Temp.-Koeffizienten (α) von Legierungen verschiedener Dichte nach BARUS:

D°.	s_0	$\alpha_0^{100} \times 10^3$	$\alpha_0^{357} \times 10^3$
20.10	44.2	0.51	0.32
20.98	24.5	1.34	1.14

— Beim Glühen an der Luft geht der größte Teil des Zn als ZnO fort, bis die Legierung unschmelzbar geworden ist. FOX. — HNO_3 greift sehr lebhaft unter Abscheidung eines Teils des Pt und Lösen eines andern Teils [unähnlich dem Verhalten gegen die Legierungen des Pt mit Na, Cu und Ag, A. VON DER ROPP (*Eine Unters. über die Oxydation des Pt durch HNO_3 u. s. w.*, *Berlin* **1900**, 19)] an. Aus Legierungen mit p % Zn werden x % Pt gel. von:

	HNO_3 von D. 1.398				HNO_3 von D. 1.298			
p % Zn	90.00	94.43	97.38	98.71	90.46	95.05	97.47	98.87
x % Pt	10.29	15.86	16.23	19.67	10.70	11.75	24.42	31.66
Durchschnitt		15.51				19.63		

	HNO_3 von D. 1.190				rauchender HNO_3 von D. 1.298	
p % Zn	89.84	94.59	97.80	98.83	90.79	96.74
x % Pt	19.40	5.73	19.25	37.14	4.86	10.76
Durchschnitt		20.38			7.81	

WINKLER. Beim Behandeln mit einer das Zn lösenden Säure werden 10 % bis 12 % Zn vom Pt festgehalten. Der Rückstand erleidet beim Erhitzen in der Leere keinerlei isomere Umwandlung. [S. dagegen Os

und Zn.] H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. H. DEBRAY (*Compt. rend.* 94, (1882) 1559). Der Rückstand enthält (im Gegensatz zu dem vom Platinzinn) weder H_2O noch O und verpufft daher auch nicht beim Erhitzen in der Leere. H. DEBRAY (*Compt. rend.* 104, (1887) 1580). Die Explosivität des Pt von DESCOTILS [vgl. a. S. 177] wird durch Platinzink veranlaßt. J. B. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 53, (1833) 441 [I]; *Pogg.* 31, (1834) 542; *J. prakt. Chem.* 1, (1834) 251). Die Explosivität der Rückstände von der Behandlung mit HCl ist in hohem Maße abhängig von nicht völlig kontrollierbaren Einflüssen. [Einzelheiten im Original; vgl. auch bei Rh und Zn.] E. COHEN u. Th. STRENGERS (*Z. physik. Chem.* 61, (1908) 741). Vgl. a. Th. STRENGERS (*De explosieve Platinametalen, Dissert., Utrecht* 1907). Das schwarze Pulver, das bleibt, wenn man die Legierung von 1 T. Pt und 4 T. Zn mit verd. H_2SO_4 behandelt, enthält noch 31 % Zn. Beim Glühen an der Luft nimmt sein Gewicht um 3 % zu. BOUSSINGAULT (I, 444).

c) *Bestimmte Verbindungen.* α) PtZn. — Aus γ) bei vierstündigem starken Erhitzen. — Kristallinisch. Aeußerst spröde. HNO_3 löst mit dem Zn einen Teil des Pt. — Gef. 24.45 % Zn (ber. 25). HODGKINSON, WARING u. DESBOROUGH.

β) Pt_2Zn_3. — S. unter a).

γ) $PtZn_2$. — S. auch unter a). — 1. Erhitztes Pt kann [vgl. (2) unter b)] in 5 Stdn. 45.57 % Zn (ber. 40) aus dem Dampf absorbieren. HODGKINSON, WARING u. DESBOROUGH. — 2. Aus der mit überschüssigem Zn erhaltenen Legierung durch Ausziehen mit HCl. Enthält noch unverbundenes Pt. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. H. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 430; *J.-B.* 1859, 240). Aus der Legierung mit (a) 10 % oder (b) 3 % Pt durch verd. H_2SO_4. BEHRENS. — Kristallinisches Pulver. DEVILLE u. DEBRAY. Bräunliche, oft zierlich verästelte, vielleicht hexagonale Nadeln. BEHRENS. — Gef. nach (2, a) 38.3, nach (2, b) 37.6 % Zn (ber. 40). BEHRENS.

B. *Zinkplatonitrit.* $ZnPt(NO_2)_4,8H_2O$. — Aus $ZnSO_4$ und $BaPt(NO_2)_4$. Abpressen. — Farblose oder schwach gelbliche durchsichtige glasglänzende sehr große Kristalle. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 27 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9ᵃ, (1877) XV, 73 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 262). Triklin pinakoidal. Isomorph mit dem Ni- und Manganosalz. Rhomboederähnliche oder prismatische Kombination der Formen c{001}, b{010}, m{1$\bar{1}$0}, p{110} und a{100}. (100):(010) = 84° 5′, (1$\bar{1}$0):(0$\bar{1}$0) = 60° 12′, (1$\bar{1}$0):(110) = 67° 40′, (010):(00$\bar{1}$) = 93° 40′, (1$\bar{1}$0):(001) = 72° 18′, (100):(001) = etwa 72° 5′. Sehr vollkommen spaltbar nach c{001} und b{010}. H. TOPSÖE (*Krystallogr. Undersögelser over en Raekke Dobbelt-Platonitriter, Kopenhagen* 1879; *Danske Vidensk. Selsk. Förh.* 1879, 1; *Z. Kryst.* 4, (1880) 490). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 50). — Wird an der Luft hier und da gefleckt, sonst unverändert. Bei 100° unter Entw. von rotgelben Dämpfen neben dem H_2O völlig zers. Sll. in Wasser. NILSON.

			NILSON.	
Zn	65	11.00	11.66	11.28
Pt	198	33.50	32.93	32.43
$4NO_2$	184	31.13		
$8H_2O$	144	24.37		
$ZnPt(NO_2)_4,8H_2O$	591	100.00		
ZnO + Pt	279	47.21	47.46	47.49

C. *Zinkplatoplatinisulfid.* $2ZnS,2PtS,PS_2$. — Aus frisch bereitetem $2Na_2S,2PtS,PS_2$ durch Zinklsgg. jedenfalls wie die Tl-Verb. R. SCHNEIDER (*Pogg.* 138, (1869) 663; *J. prakt. Chem.* [2] 2, (1870) 167).

D. *Zinkplatosulfit-Ammoniak.* $ZnPt(SO_3)_2,2NH_3,6H_2O$. — S. $ZnSO_3$ mit trans-$[Pt(NH_3)_2(SO_3)],4H_2O$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 527.

II. Platin, Zink und Halogene. A. *Zinkplatinchloride.* a) *Zinkplatochlorid. Zinkchloroplatinit.* $ZnPtCl_4$. α) *Wasserfrei.* [?] — Wahrscheinlich $ZnPtCl_6$ mit weniger als 6 Mol. H_2O. NILSON (I, 15; *J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 278 [III]). — Man fällt die Lsg. von Pt in überschüssigem Königswasser nur teilweise durch Zn, sodaß sie blasser gelb erscheint, und dampft das Filtrat ab, wobei zuerst die Kristalle der Verb., dann die von $ZnPtCl_6,6H_2O$ entstehen. Wirkt das Zn kürzere Zeit ein, so erhält man hauptsächlich Kristalle von $ZnPtCl_6,6H_2O$; wirkt es ein, bis neben dem Pt ein gelbliches Pulver niederfällt, kocht man aus und filtriert, so schießt vorzugsweise die Verb. an. — Hellgelbe glänzende ziemlich harte kleine Kristalle. Färbt sich beim Erhitzen ohne Wasserverlust dunkelorange, dann braungelb und zerfällt in Cl, Pt und $ZnCl_2$. Swl. in k. W., leichter l. in sd. Aus dieser Lsg. durch Abkühlen oder A. abscheidbar. H_2SO_4 greift wenig an. Die wss. Lsg. gibt mit $(NH_4)_2S$ einen braunen Nd., mit der Lsg. von CuCl in HCl einen schön gelben, mit $AgNO_3$ einen schmutzig fleischroten. — Gef. 16.0% Zn, 47.8 Pt, 34.6 Cl (ber. 16.05, 48.89, 35.06). HÜNEFELD (*Schw.* **60**, (1830) 197).

β) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Durch doppelte Umsetzung von $BaPtCl_4$ und $ZnSO_4$. — Tafeln von derselben Form wie die übrigen Chloroplatinite der Mg-Gruppe [s. z. B. das Mg- und Co-Salz]. Zerfließt in feuchter Luft langsam, verwittert in trockner. Gibt bei 100°, ohne zu schmelzen, H_2O völlig ab, und zerfällt in b) und Platin. NILSON (I, 15; II, 32; III, 277).

			NILSON.	
Zn	65	12.67	12.22	12.09
Pt	198	38.60	37.65	37.52
4Cl	142	27.68		
$6H_2O$	108	21.05	21.01	21.60
$ZnPtCl_4,6H_2O$	513	100.00		

b) *Zinkplatinichlorid. Zinkchloroplatinat.* $ZnPtCl_6$. α) *Wasserfrei.* — Aus γ) beim Erhitzen, HÜNEFELD, bei 160°. W. PETERS (*Ber.* **42**, (1909) 4829; *Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 177). — Braun. Von NH_3 werden im Eudiometer unter Schwachgelbfärbung addiert 11 Mol. (gef. 11.04 u. 11.09), in der Leere behalten 7 Mol. (gef. 6.877 u. 6.860) und dann in NH_3 von neuem aufgenommen 4 Mol. (gef. 3.780 u. 3.981). PETERS.

β) *Mit weniger als 6 Mol. H_2O.* — S. die Bemerkung von NILSON bei a, α).

γ) *Mit 6 Mol. H_2O.* — 1. Man verfährt wie bei a, α), läßt aber das Zn kürzere Zeit einwirken. Die zuerst ausfallenden Kristalle von a, α) trennt man von den später anschießenden von b, γ) durch A., in dem die Verb. l. ist. HÜNEFELD. — 2. Man mischt konz. Lsgg. von $ZnCl_2$ und H_2PtCl_6, wobei unter starker Wärme-Entw. sich sogleich die Kristalle der Verb. absetzen. VON BONSDORFF (*Pogg.* **17**, (1829) 250; **19**, (1830) 337). — Hellgelbe, H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1868**, 151 [I]; *Arch. phys. nat.* [2] **35**, (1869) 58), pomeranzengelbe große Säulen von der Form des Zirkons. HÜNEFELD. Orangefarbige Prismen. PETERS. Trigonal. $\alpha = 112° 10'$. (a:c = 1:0.5169.) Meist Prismen von a {10$\bar{1}$} mit r {100}. (100):(010) = *52° 42'. Vollkommen spaltbar nach a. TOPSÖE. Rhomboeder, 126° 10' bis 127° 32', mit positiver Doppelbrechung. H. TOPSÖE u. C. CHRISTIANSEN (*Danske Skrifter* [5] **9**, (1873) 623; *Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, (1874) 41). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 563). Isomorph mit den Salzen des Mg und Mn [S. 864 u. 891]. VON BONSDORFF. D. 2.717. S. M. JÖRGENSEN (*Danske Skrifter* [5] **6**, (1865)). Ueber das Mol.-Vol. s. R. ROMANIS (*Chem. N.* **49**, (1884) 273; *J. B.* **1884**, 78). Von schrumpfendem Geschmack. HÜNEFELD. — Verliert bei 100° 4 Mol. H_2O (gef. 12.71%, ber. 12.33). TOPSÖE (I). Wird beim Erhitzen unter Verlust des H_2O braun, dann grau, HÜNEFELD, bei 160° wasserfrei und braun.

PETERS. Liefert beim Glühen Cl und sublimiertes $ZnCl_2$ und hinterläßt Pt. Zerfließt [nicht, VON BONSDORFF, TOPSÖE (I)] an der Luft. Ll. in W. und A. H_2SO_4 zers. leicht unter Entw. von Cl und HCl. HÜNEFELD.

			HÜNEFELD.	TOPSÖE.
Zn	65	11.14	10.76	
Pt	198	33.90	33.34	33.24
6Cl	213	36.47	35.26	
$6H_2O$	108	18.49		
$ZnPtCl_6,6H_2O$	584	100.00		

B. *Zinkhydroxychlorplatinate.* a) *Zinkpentachlorplatinat.* $ZnPt(OH)Cl_5$. (?) — Konnte nicht erhalten werden. A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 219).

b) *Zinktetrachlorplatinat.* $ZnPt(OH)_2Cl_4,3H_2O$. — Man läßt auf eine gelinde erwärmte konz. Lsg. von $PtCl_4,5H_2O$ frisch gefälltes überschüssiges $Zn(OH)_2$ einwirken, filtriert nach einiger Zeit, stellt in die Leere über H_2SO_4, löst das braune teigige klare Gummi in abs. A., versetzt mit trocknem Ae., filtriert schnell und bringt mit dem Filter über P_2O_5 in die Leere. — Chamois-gelbe Flocken, die sich nach kurzer Zeit wieder zu einem Gummi zusammenballen. Dieses wird in 24 Stdn. hart und spröde und läßt sich dann leicht pulvern. Aeußerst ll. in W. und Alkohol. A. MIOLATI (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1900) 458).

	Berechnet	MIOLATI. Gefunden	
Pt	39.8	40.0	39.9
Cl	28.9	28.7	

Ber. für $ZnPt(OH)_2Cl_4$ 44.7 % Pt, 32.5 Cl. MIOLATI.

C. *Zinkplatinchloride-Ammoniak.* a) *Zinkplatochlorid-Ammoniak.* $ZnPtCl_4$, $4NH_3$. α) *Tetramminplatozinkchlorid.* — S. $[Pt(NH_3)_4]ZnCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 440.

β) *Tetramminzinkplatochlorid.* $[Zn(NH_3)_4]PtCl_4$. — Versetzt man die Lsg. von Zinkchlorid-Ammoniak mit $(NH_4)_2PtCl_4$, so bilden sich an der Oberfläche kleine Nadeln, die sich langsam absetzen und dabei sehr bedeutend vergrößern. — Rotgelbe mehrere cm lange sehr spröde Nadeln. Wl. in W.; ll. in HCl, daraus unverändert durch NH_3 fällbar. J. THOMSEN (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1867**, 227; *J. B.* **1868**, 278. — Gef. 41.35 % Pt, 30.52 Cl (ber. 41.49, 30.21). N. S. KURNAKOFF. (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 218 *Anm.*; *J. russ. phys. Ges.* **31**, (1899) 688).

b) *Zinkplatinichlorid-Ammoniake.* — S. unter A, b, α).

D. *Zinkplatinibromid.* *Zinkbromoplatinat.* $ZnPtBr_6,12H_2O$. — Wie $MnPtBr_6$, 6 bzw. $12H_2O$ [S. 891]. VON BONSDORFF (*Pogg.* **19**, (1830) 343); TOPSÖE (I, 135). — Etwas dunkler und mehr karmoisinrot als das Mn-Salz. Trigonal. $\alpha = 106° 52'$. (a : c = 1 : 0.6990.) r {100}, a {10$\bar{1}$}, s {11$\bar{1}$}. (100) : (010) = *65° 54'; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}$1) = 86° 16'. TOPSÖE (I). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 567). Rhomboeder, 114° 0' bis 114° 12', mit positiver Doppelbrechung. TOPSÖE u. CHRISTIANSEN. D. 2.877; Mol.-Vol. 333.4. TOPSÖE (*Arch. phys. nat.* [2] **45**, (1872) 223 [111]). Etwas zerfließlich an der Luft. TOPSÖE (I).

			TOPSÖE (Mittel).
Zn	65	6.78	
Pt	198	20.65	20.34
6Br	480	50.05	50.02
$12H_2O$	216	22.52	22.52
$ZnPtBr_6,12H_2O$	959	100.00	

E. *Zinkplatinijodid. Zinkjodoplatinat.* $ZnPtJ_6,9H_2O$. — 1. Aus der Lsg. von PtJ_4 in wss. ZnJ_2. H. Topsöe (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 2, (1869) 90 [II]; *Arch. phys. nat.* [2] 38, (1870) 297). — 2. Man verdunstet ein Gemenge der Lsgg. von H_2PtCl_6 und überschüssigem ZnJ_2 über H_2SO_4. Topsöe (II). — In Farbe, Glanz und Habitus dem Mg- und Mn-Salz [S. 865 u. 891] ganz ähnliche Kristalle. Trigonal. $\alpha = 72^\circ 13'$. (a : c = 1 : 1.8685.) r{100}, a(10$\bar{1}$), d{110}, c{111}. (100):(010) = 103° 35', (100):(111) = 65° 8', (110):(101) = 78°52', (110):(111) = 47°10'. Topsöe (II). S. a. Groth (*a. a. O.*, 566). D. 3.689; Mol.-Vol. 321.7. Topsöe (III). Nach Lassaigne [ohne nähere Angaben] undeutlich kristallisierende zerfließliche Salzmasse von schrumpfendem Geschmack.

			Topsöe. nach (1)	Topsöe. (2)
Zn	65	5.48		5.43
Pt	198	16.64		16.58
6J	762	64.23	64.24	
$9H_2O$	162	13.65		
$ZnPtJ_6,9H_2O$	1187	100.00		

F. *Zinkplatonitritjodid.* $ZnPt(NO_2)_2J_2,8H_2O$. — Aus der durch Umsetzung von $BaPt(NO_2)_2J_2$ mit $ZnSO_4$ erhaltenen konz. Lsg. Abpressen. — Grünlichgelbe vierseitige kleine Säulen. An der Luft beständig. Bei 100° völlig zers. Sll. in Wasser. L. F. Nilson (*Ber.* 11, (1878) 879; *Nova Acta Upsal.* [3] 10, (1879) XVI, 24; *J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 193).

			Nilson.		
Zn	65	8.63	9.35	9.23	
Pt	198	26.30	25.66	25.72	
$2NO_2$	92	12.22			
2J	254	33.73			33.16
$8H_2O$	144	19.12			
$ZnPt(NO_2)_2J_2,8H_2O$	753	100.00			
ZnO + Pt	279	37.05	37.32	37.23	

III. Platin, Zink und Kohlenstoff. A. *Zinkplatooxalat.* $ZnPt(C_2O_4)_2,7H_2O$. — Darst. s. S. 336. — Rotbraune kupferglänzende Nadeln. Verliert bei 100° 5 Mol. H_2O (gef. 16.69%, ber. 16.01). — Gef. 11.09% Zn, 34.51 Pt (ber. 11.57. 34.70). H. G. Söderbaum (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) X, 34).

B. *Zinkplatocyanid.* $ZnPt(CN)_4$. a) *Allein.* — $K_2Pt(CN)_4$ gibt mit Zinksalzen einen schwachen weißen Nd. Gmelin. — Aus $KNaPt(CN)_4$ und $ZnSO_4$. Trocknen bei 150°. — Weiß. Addiert, ohne die Farbe zu ändern, in NH_3-Atm. (Eudiometer) 4 Mol. davon (gef. 4.061, 3.997 u. 4.062), behält in der Leere 1 Mol. (gef. —, 1.214 u. 1.185) und nimmt dann wieder 3 Mol. (gef. —, 2.776 u. 2.834) auf. W. Peters (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 170 [II]). Für CH_3NH_2 und $(CH_3)_2NH$ sind die entsprechenden Mol.-Zahlen bei schneller Addition und ohne Farbenänderung 6 (gef. 5.920 bzw. 5.847), 3 (gef. 2.956 bzw. 2.851), 2 (gef. 1.936 bzw. 2.241) und 4 (gef. 3.833 bzw. 3.847), 2 (gef. 2.187), 2 (gef. 1.572). W. Peters (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 197 und 203 [III]).

b) *Mit Ammoniak.* α) $ZnPt(CN)_4,2NH_3,H_2O$. — Aus mit NH_3 übersättigter Lsg. von $ZnCl_2$ und K_2PtCl_4. — Sehr blaß gelbgrüne große Kristalle. Verwittert etwas über H_2SO_4 und zers. sich an der Luft noch unter Glühhitze, indem es mit schwachem Rauch verglimmt und 67.6% eines Gemenges von ZnO und Pt hinterläßt. W. Knop u. G. H. E. Schnedermann (*J. prakt. Chem.* 37, (1846) 461).

β) *Mit 4 Mol. Ammoniak.* — S. die Angaben bei a).

c) *Mit Methylaminen.* — S. die Angaben bei a).

C. *Zinkplatosulfat-Pyridin.* $ZnPt(SO_4)_2,4C_5H_5N,12H_2O$. — S. $[Pt(C_5H_5N)_4]Zn(SO_4)_2,12H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 469.

D. *Zinkplatinirhodanid.* $ZnPt(SCN)_6$. a) *Allein.* — Aus $ZnSO_4$-Lsg. und $K_2Pt(SCN)_6$-Lsg. Eindunsten über $CaCl_2$ im Exsikkator und Trocknen bei 110°. — Orangerote monokline Prismen. Addiert in NH_3 im Eudiometer ziemlich schnell unter Rotbraunfärbung 15 Mol. davon (gef. 15.23), behält in der Leere 8 Mol. (gef. 8.126) und nimmt dann von neuem 7 Mol. (gef. 6.976) auf. Peters (II, 180). Entsprechend sind die Zahlen für die Aufnahme von CH_3NH_2 und von $(CH_3)_2NH$, wobei die Verb. bei langsamer Addition fl. und dunkelbraun wird, 23, 6, 17 (gef. 23.22, 5.740, 17.20) und 18, 6, 12 (gef. 18.15, 6.086, 11.91). Peters (III, 199 u. 205).

b) *Mit Ammoniak.* — S. die Angaben bei a).

c) *Mit Methylaminen.* — S. die Angaben bei a).

E. *Zinkplatochlorid-Pyridin.* $ZnPtCl_4,4C_5H_5N$. — S. $[Pt(C_5H_5N)_4]ZnCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 470.

F. *Zinkplatinihalogenidcyanide.* a) *Ohne Angabe des Halogens.* $ZnPtX_2(CN)_4$. — Würfel. C. W. Blomstrand (*Ber.* 2, (1869) 203; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, (1870) 144).

b) *Zinkplatinibromidcyanid.* $ZnPtBr_2(CN)_4,5H_2O$. — *Bzw. Bromplatinidcyanzink.* $Zn.(CN)_4,PtBr_2,5H_2O$. — Aus dem Ba-Salz und $ZnSO_4$. — Rotgelbe prismatische oder tafelförmige Kristalle. Swl. (leichter l. als die Salze des Co, Ni und Fe, schwerer als die des Mn und Cd). N. O. Holst (*Lunds Årsskr.* [II] **10**, (1873) VI, 36).

	Berechnet	Holst. Gefunden	
Zn	10.55	10.56	10.76
Pt	31.98	31.83	
Br	25.98	25.39	

IV. Platin, Zink und andere Metalle. *Platinzinkbaryumoxyd.* — Rauh, schlackig, sehr hart. J. Murray (*Edinb. phil. J.* 6, (1822) 387).

Platin und Cadmium.

A. *Platincadmium.* a) *Von nicht angegebener Formel.* — 1. Aus den Elementen durch Zusammenschmelzen. Ueber Erhitzung und Leuchten bei Vereinigung von Pt mit Cd s. a. R. Böttger (*Pharm. C.-B.* **1838**, 128). Cd-Dämpfe greifen, wohl unter B. einer Legierung, Pt-Elektroden in Entladungsröhren sehr an, schwellen sie stark auf und machen sie brüchig. A. Pospielow (*Ber. d. physik. Ges.* 5, (1907) 345). — 2. Cd (Stab) fällt Pt aus seinen verd. Lsgg. mit starkem Gehalt an Cd. F. Mylius u. O. Fromm (*Ber.* 27, (1894) 630). — Härte und Sprödigkeit: Wood (*Chem. N.* 6, (1862) 135). — Erniedrigung des Punktes der beginnenden Erstarrung des Cd durch 1 At.-% Pt etwa 4.5. Im einzelnen für 0.0557 At.-% Pt 4.67, 0.1083 : 4.43, 0.1573 gesättigt. C. T. Heycock u. F. H. Neville (*Chem. N.* **62**, (1890) 280; *J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 911, 901). — Ueber den spezifischen elektrischen Widerstand und den Temp.-Koeffizienten einer Legierung mit D° 21.3 macht C. Barus (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **36**, (1888) 434) keine Angaben. — Verd. HCl entwickelt stürmisch Wasserstoff. Mylius u. Fromm (*a. a. O.*, 637).

b) $PtCd_2$.[?] — 1. Man erhitzt Pt mit überschüssigem Cd, bis der Ueberschuß verdampft ist. STROMEYER (*Schw.* **22**, (1818) 362). — 2. Man leitet Cd-Dämpfe in trocknem H oder in der Leere über dünne Pt-Folie, die über den Sdp. des Cd erhitzt ist. Einmal nahmen 0.5832 g Pt 0.6892 g Cd, also ziemlich genau der Formel entsprechende Mengen, auf. HODGKINSON, WARING u. DESBOROUGH (*Chem. N.* **80**, (1899) 185). — Fast silberweiß, sehr feinkörnig, sehr spröde, strengflüssig. STROMEYER. Weiß kristallinisch, sehr spröde. D^{15}. 13.53 (ber. 12.59). Bei starker Rotglut verdampft kaum Cd. HNO_3 löst mit dem Cd etwas Platin. HODGKINSON, WARING u. DESBOROUGH. — Gef. 46.02 % Pt, 53.98 Cd (ber. 47.14, 52.86). STROMEYER.

B. *Cadmiumplatonitrit.* $CdPt(NO_2)_4,3H_2O$. — Aus der bei Umsetzung von $BaPt(NO_2)_4$ mit $CdSO_4$ erhaltenen Lsg. Abpressen. — Wachsgelbe durchsichtige glänzende große vierseitige monokline Prismen mit Pyramidenflächen. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) VII, 27 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] **9**ᵃ, (1877) XV, 74 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 262). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.0627 : 1 : 1.5850. β = 98° 25.5′. Pseudobipyramidale Kombination von m{110}, o{11$\bar{1}$} und c{001}. ($\bar{1}$11) : (001) = *70° 3′, (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = *86° 24′, ($\bar{1}$10) : (110) = *84° 46′, (110) : (001) = 84° 12′, (110) : (1$\bar{1}$0) = 92° 52′. Sehr vollkommen spaltbar nach c. Zwillinge nach c. H. TOPSÖE (*Krystallogr. Undersögelser over en Raekke Dobbelt-Platonitriter, Kopenhagen* **1879**; *Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1879**, 1; *Z. Kryst.* **4** (1880) 485). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 48). — An feuchter Luft beständig; verwittert an trockner. Verliert bei 100° ohne Zers. H_2O völlig. Ll. in Wasser. NILSON.

			NILSON.	
Cd	112	20.44	20.95	20.88
Pt	198	36.13	35.43	35.53
$4NO_2$	184	33.58		
$3H_2O$	54	9.85	9.64	9.62
$CdPt(NO_2)_4,3H_2O$	548	100.00		
CdO + Pt	326	59.49	59.37	59.39

C. *Cadmiumplatoplatinisulfid.* $2CdS,2PtS,PtS_2$.[?] — Aus frisch bereitetem $2Na_2S,2PtS,PtS_2$ durch Cd-Lsg. jedenfalls wie die Tl-Verb. R. SCHNEIDER (*Pogg.* **138**, (1869) 663; *J. prakt. Chem.* [2] **2**, (1870) 167).

D. *Cadmiumplatinchloride.* a) *Cadmiumplatochlorid. Cadmiumchloroplatinit.* $CdPtCl_4$.(?) — Scheint [vgl. dagegen z. B. die Zn-Verb. (S. 904)] in fester Form nicht zu bestehen. Aus den Lsgg. von $CdSO_4$ und unreiner H_2PtCl_4 bzw. $BaPtCl_4$ scheidet sich beim Abdampfen in der Wärme oder beim freiwilligen Verdunsten $CdCl_2$ ab. NILSON (I, 15; II, 34; *J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 279).

b) *Cadmiumplatinichlorid. Cadmiumchloroplatinat.* $CdPtCl_6,xH_2O$. α) *Mit 3 Mol.* H_2O. — Schwach gelbe Nadeln. Nach dem Trocknen bei 170° bis 180° (wohl schon etwas zers.) hellgrau. Addiert dann im Eudiometer von LEY u. WIEGNER schnell 17 Mol. NH_3 (gef. 16.86 u. 16.87), wobei es dieselbe Farbe behält, aber ein größeres Vol. annimmt, hält in der Leere 6 Mol. (gef. 5.826 u. 5.809) fest und nimmt dann in NH_3 wieder 12 Mol. (gef. 11.17 u. 11.03) auf. Formaldehyd und Ameisensäure scheiden beim Kochen der Lsg. nur Spuren Pt ab. W. PETERS (*Ber.* **42**, (1909) 4829; *Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 177).

β) *Mit 6 Mol.* H_2O. — Darst. und Eigenschaften wie beim Mg-Salz [S. 864], nur dunkler gelb. VON BONSDORFF (*Pogg.* **17**, (1829) 250; **19**, (1830) 337). Völlig dem Zn-Salz [S. 904] gleichende Kristalle. Trigonal α = 112° 0′. (a : c = 1 : 0.5235). Prismen von a{10$\bar{1}$} mit r{100}. (100) : (010) = *53° 14′. Vollkommen spaltbar nach a. Positive Doppelbrechung. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk.*

Forh. **1868**, 153 [I]; *Arch. phys. nat.* [2] **35**, (1869) 58). Auch von H. Topsöe u. C. Christiansen (*Danske Skrifter* [5] **9**, (1873) 623; *Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, (1874) 41) kristallographisch untersucht. S. a. P. Groth (*Chem. Kryst.*, *Leipzig* **1906**, I, 564). D. 2.882; Mol.-Vol. 218.7. H. Topsöe (*Arch. phys. nat.* [2] **45**, (1872) 223). Bei gewöhnlicher Temp. luftbeständig. Bei 100° wasserfrei. Topsöe (I).

			Topsöe.
Cd	112	17.75	
Pt	198	31.38	30.96
6Cl	213	33.76	33.59
$6H_2O$	108	17.11	17.53
$CdPtCl_6,6H_2O$	631	100.00	

E. *Cadmiumhydroxochlorplatinate.* a) *Cadmiumpentachlorplatinat.* $CdPt(OH)Cl_5$.[?] — Das durch Neutralisation der Säure erhaltene Salz ist so zerfließlich, daß es sich nicht reinigen läßt. A. Miolati u. I. Bellucci (*Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 219).

b) *Cadmiumtetrachlorplatinat.* $CdPt(OH)_2Cl_4$. — Darst. und Eigenschaften wie bei dem Zn-Salz [S. 905]. — Gef. 23.7 % Cd, 39.9 Pt, 30.4 Cl (ber. 23.2, 40.4, 29.4). A. Miolati (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1900) 459).

F. *Cadmiumplatinchloride-Ammoniak.* a) *Von der Platoverbindung. Tetrammincadmiumplatochlorid.* $[Cd(NH_3)_4]PtCl_4$.] — Darst. wie bei der Zn-Verb. [S. 905]. — Ziegelrotes Kristallmehl. J. Thomsen (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1867**, 227; *J. B.* **1868**, 278).

b) *Von der Platiniverbindung.* — S. unter D, b, *α*.)

G. *Cadmiumplatonitritjodid.* $CdPt(NO_2)_2J_2,2H_2O$. — Durch doppelte Umsetzung von $BaPt(NO_2)_2J_2$ und $CdSO_4$. Abpressen. — Lebhaft gelbe glänzende dreiseitig zugespitzte und zu einer zackigen M. vereinigte kleine Kristalle. Beständig an der Luft und bei 100°. Sll. in Wasser. L. F. Nilson (*Nova Acta Upsal.* [3] **10**, (1879) XVI, 25; *J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 194).

			Nilson.		
Cd	112	16.18	16.02	15.78	
Pt	198	28.61	28.87	29.18	
$2NO_2$	92	13.29			
2J	254	36.71			36.80
$2H_2O$	36	5.21			
$CdPt(NO_2)_2J_2,2H_2O$	692	100.00			
CdO+Pt	326	47.11	47.17	47.21	

H. *Cadmiumplatooxalat.* $CdPt(C_2O_4)_2,xH_2O$. a) *Dunkle Modifikation.* *α*) *Mit 4½ Mol. H_2O.* — Aus der Mutterlauge von *β*). — Zeisiggrüne Nadeln, viel heller als *β*). Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O (gef. 2.72 %, ber. 3.19). H. G. Söderbaum (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **42**, (1885) X, 35).

β) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Aus dunklem $Na_2Pt(C_2O_4)_2,4H_2O$ und $Cd(NO_3)_2$. — Dunkelolivengrüne mkr. Nadeln. Gibt bei 100° 2 Mol. H_2O ab (gef. 6.20 %, ber. 6.28). Söderbaum (*a. a. O.*, 34).

α)	Berechnet	Söderbaum. Gefunden
Pt+$CdSO_4$	71.46	71.32
Pt	34.57	34.92

β)	Berechnet	Söderbaum. Gefunden
Pt+$CdSO_4$	70.33	69.88
Pt	34.03	34.81

b) *Helle Modifikation. Mit 4 Mol. H_2O.* — Aus hellem $Na_2Pt_2(C_2O_4)_2$, $5H_2O$ und $Cd(NO_3)_2$. — Orangerote glänzende Nadeln. Gibt bei 100° ½ Mol. H_2O ab (gef. 1.36%, ber. 1.62). SÖDERBAUM (*a. a. O.*, 35).

	Berechnet	SÖDERBAUM. Gefunden
Pt+$CdSO_4$	72.62	72.83
Pt	35.13	35.26

J. *Cadmiumplatocyanid.* $CdPt(CN)_4$. a) *Allein.* — Man fällt $K_2Pt(CN)_4$ mit $CdCl_2$. [Trocknen bei 100°. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 171 [I]).] — Gelblichweißes blau schillerndes kristallinisches Pulver. — Gef. 25.88% Cd, 47.32 Pt (ber. 27.05, 47.82). C. A. MARTIUS (*Ueber die Cyanverbb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen* **1860**; *Ann.* **117**, (1861) 376).

b) *Mit Ammoniak.* α) *Mit 2 Molekülen.* $CdPt(CN)_4,2NH_3,H_2O$. — Man läßt die Lsg. von $CdPt(CN)_4$ in wss. NH_3 verdunsten. — Weiße große Nadeln. — Gef. 6.52% NH_3, 4.30 H_2O (ber. 7.29, 3.86). MARTIUS.

β) *Mit 6 Molekülen.* — $CdPt(CN)_4$ addiert im Eudiometer, wobei der gelbe Stich verschwindet, 6 Mol. NH_3 (gef. 5.721 u. 5.864), behält in der Leere 2½ (gef. 2.397 u. 2.559) und nimmt in NH_3 von neuem 3½ Mol. (gef. 3.610 u. 3.595) auf. PETERS (I).

K. *Cadmiumplatinirhodanid.* $CdPt(SCN)_6$. a) *Allein.* — Aus $K_2Pt(SCN)_6$ und $CdCl_2$. — Dunkelrot. PETERS (I, 181). Feuerrot. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* **89**, (1914) 199 [II]). NH_3 wird im Eudiometer schnell addiert und färbt dunkelbraun. Es werden aufgenommen 18 Mol. (gef. 18.03 u. 18.04), in der Leere behalten 9 (gef. 8.991 u. 8.718) und wieder aufgenommen 9 (gef. 8.873 u. 8.813). PETERS (I, 181). Entsprechend werden von CH_3NH_2 langsam unter Weichwerden und Braunfärbung bzw. von $(CH_3)_2NH$ addiert 18 Mol. (gef. 18.16 bzw. 17.69), in der Leere behalten 6 (gef. 6.259 bzw. 5.991) und im Eudiometer von neuem aufgenommen 12 (gef. 12.00 bzw. 11.79). PETERS (II, 199 bzw. 205).

b) *Mit Ammoniak.* — S. unter a).

c) *Mit Methylaminen.* — S. unter a).

L. *Cadmiumplatochlorid-Pyridin.* $CdPtCl_4,4C_5H_5N$. — S. $[Pt(C_5H_5N)_4]CdCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 471.

M. *Cadmiumplatinibromidcyanid.* $CdPtBr_2(CN)_4,5H_2O$. — *Bzw. Bromplatinidcyancadmium.* $Cd.(CN)_4.PtBr_2$. — Aus $BaPtBr_2(CN)_4,5H_2O$ und $CdSO_4$. — Sehr ähnlich dem Mn-Salz [S. 893]. N. O. HOLST (*Lunds Årsskr.* [II] **10**, (1873) VI, 38). Braungelbe Hexaeder von sehr vollkommener Spaltbarkeit nach {100}. H. TOPSÖE (*Ber. Wien. Akad.* [II] **73**, (1876) 93). Nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 550). Verwittert. HOLST. [Analysen fehlen.]

Platin und Indium.

A. *Platinindium.* — In legiert sich mit der Pt-Kathode, auf der es elektrolytisch niedergeschlagen wird. A. THIEL (*Ber.* **37**, (1904) 176).

B. *Indiplatonitrit. Basisch.* $InPt_2O(OH)(NO_2)_4,5H_2O$. — Man zers. $InCl_3$ mit der äq. Menge $Ag_2Pt(NO_2)_4$ und verdunstet das Filtrat. Abpressen. — Rote sehr kleine büschelförmig aneinander gereihte Nadeln. Verliert bei

100° $3^1/_2$ Mol. H_2O (gef. 7.52%, ber. 7.72). Wl. in k. W. mit roter Farbe. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) VII, 29 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9ª, (1877) XV, 81 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 269).

	Berechnet		NILSON. Gefunden
2In	226.8	13.89	13.62
4Pt	792.0	48.51	48.61
In_2O_3 + 4Pt	1066.8	65.33	65.11

C. *Indiplatinchloride.* a) *Indiplatochlorid* (?). — Konnte nicht dargestellt werden. NILSON (I, 17; II, 5; *J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 282 [III]).

b) *Indiplatinichlorid.* $2InCl_3,5PtCl_4,36H_2O$. — Man versetzt 2 Mol. $H_2PtCl_6,6H_2O$ mit etwa 1 Mol. in HCl gelöstem In_2O_3, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, löst den kristallinischen Rückstand in W., läßt über H_2SO_4 stehen und preßt zwischen Papier. — Honiggelbe schief vierseitige ziemlich große Prismen mit schiefen Endflächen. An der Luft schnell zerfließlich. Schm. bei 100° im Kristallwasser und verliert dabei allmählich 18 Mol. (gef. 11.37 u. 11.61%, ber. 11.62). NILSON (I, 17; II, 5; III, 180).

	Berechnet		NILSON. Gefunden	
2In	226.8	8.14	8.87	8.70
5Pt	990.0	35.51	35.21	35.40

Platin und Germanium.

Platingermanium. — Pt wird sehr leicht von geschm. Ge durchfressen. WINKLER bei V. MEYER (*Ber.* **20**, (1887) 499). [S. a. S. 177.]

Platin und Zinn.

I. Platin und Zinn allein und mit den Metalloiden. A. *Platinzinn.* a) *Das System.* — Die thermische Analyse [Arbeitsweise unter b)] ergibt nach FR. DOERINCKEL (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 349):

Gew.-% Pt	0	5.0	10.0	20.0	30.0	35.0	40.0	45.0	50.0	55.0
At.-% Pt	0	3.1	6.4	13.2	20.7	25.7	28.9	33.3	37.9	42.7
t°	232	501	555	692	796	852	940	1040	1120	1205
	A	B		C		D				

Gew.-% Pt	60.0	62.5	65.0	70.0	75.0	80.0	82.5	85.0	90.0	100
At.-% Pt	48.0	50.4	53.2	58.8	64.5	70.9	74.2	77.5	84.8	100
t°	1266	1281	1251	1146	1133	1362			1510	1744
		E		F		G				H

Die Abkühlungskurve hat 7 Aeste (AB, BC u. s. w. bis GH), DOERINCKEL; N. PODKOPAJEW (*J. russ. phys. Ges.* **40**, 249; *C.-B.* 1908 II, 493). Beim Abkühlen einer platinreichen Legierung krist. primär Pt aus, bis sich bei G aus der Schmelze und den Pt-Kristallen die Verb. Pt_3Sn bildet: Maximum der Haltezeiten mit 90 Sek. (1364°) bei 83.5° Pt, Nullwerden der eutektischen Haltezeiten (1083° bis 1080°) (Haltepunkt 1079°, Haltedauer 70 Sek.) bei 83% Pt, mkr. Befund der Schliffe. Pt_3Sn scheidet sich weiter aus, bis bei F ein eutektisches Gemisch von Pt_3Sn und PtSn auftritt. Von hier beginnt, neben weiterer Abscheidung des Eutektikums, die B. von PtSn, die bis E zunimmt und dort allein erfolgt: Einheitlicher Schmp. (1281°), auf der angeätzten Schlifffläche in

sich völlig homogene Kristallart, Nullwerden der eutektischen Haltezeiten (1079° bis 1083°) bei 62.0% Pt, Nullwerden der Haltezeiten, die der bei 846° zwischen der Schmelze D und PtSn erfolgenden Rk. entsprechen, bei 61.7% Pt. Weiter scheidet sich PtSn aus den Schmelzen primär aus, bis es bei 846° mit der Schmelze der Zus. D eine neue Verb. bildet, die als Pt_2Sn_3 anzusprechen ist. Ihre Zus. liegt zwar bei 52.1% Pt. Die Ergebnisse der thermischen Analyse aber (Maximum der einen Haltezeit (850°) bei 50% Pt, Nullwerden der anderen (537°) bei 49.0% Pt) und der mkr. Unters. (Gleichartigkeit der Kristallart des Schliffs mit 50% Pt) deuten auf eine Verb. mit 50% Pt. Es bilden sich bei der Rk. zwischen Kristall und Schmelze u. Mk. deutlich erkennbare Umhüllungen, die die Rk. nicht bis zum Ende verlaufen lassen. Eine zweite Modifikation von Pt_2Sn_3 entsteht bei 738° aus der ersten durch eine polymorphe Umwandlung (die Schmelzröhren springen zwischen 800° und 700° bei den Legierungen zwischen 40% und 60% Pt regelmäßig). Sie bildet bei 537° mit der Schmelze der Zus. B eine neue Verb., wahrscheinlich Pt_3Sn_8. Diese scheidet sich von B bis A (537° bis 232°) primär aus, ohne daß ein Eutektikum zu beobachten ist, da es wahrscheinlich ganz nahe am reinen Sn liegt. Auftreten von Mischkristallen in nächster Nähe des Sn ist sehr unwahrscheinlich. Doerinckel. Man erhält als Bodenkörper: 1. vom Schmp. des Sn (232°) bis zu dem des Eutektikums (224°) Sn, 2. bis zum Umwandlungspunkte 505° $PtSn_4$ [nach dem Diagramm $PtSn_3$; $PtSn_4$ Druckfehler im *C.-B.*?], 3. bis zum Umwandlungspunkte 746° Pt_2Sn_3, 4. bis zum Umwandlungspunkte 846° wahrscheinlich ein Polymerisationsprod. $(Pt_2Sn_3)_x$, 5. über dem Dystektikum bei 1324° bis herab zum Eutektikum bei 1060° die Verb. PtSn, 6. bis zum Dystektikum bei 1400° die bei 1266° schm. Verb. Pt_3Sn und 7. von da ab Pt. Mischkristalle treten nicht auf. Podkopajew. [Diagramm nach Doerinckel auch bei K. Bornemann (*Metall.* 8, (1911) 295; *Die binären Metalllegierungen, Halle a. S.* 1912, 103). Nach den Angaben von Barus [s. unter b)] über den elektrischen Widerstand müssen die Legierungen mit 1.4, 2.3 und 6% Sn feste Lsgg. von Sn in Pt darstellen, die jedenfalls einen Sättigungspunkt bei 1365° mit etwa 9 At.-% Sn haben. Statt Pt_3Sn_8 ist die einfache Formel $PtSn_3$ wahrscheinlicher, wenn man die Störungen durch die peritektischen Umhüllungen bei 539° berücksichtigt. Die Horizontale bei 232° ist jedenfalls eine Eutektikale. Die Löslichkeit von Pt in Sn ist danach außerordentlich gering. W. Guertler (*Metallographie, Berlin* 1912, I, 697).

b) *Mit nicht angegebener Formel.* — 1. Erhitzt man 1 T. Pt-Schwamm mit 2 T. Zinnfeile, so legieren sich die Metalle unter heftigem Erglühen zur Rotglut. A. F. Gehlen (*Schw.* 20, (1817) 353). Trägt man reinen Pt-Schwamm in die vier- bis fünffache Gew.-Menge geschm. Zinns ein und erhitzt auf etwa 400°, so vereinigen sich die Metalle unter Entw. von Wärme und Licht. P. Schützenberger (*Compt. rend.* 98, (1884) 985; *J. prakt. Chem.* [2] 29, (1884) 304). Rollt man Stanniol mit feinem Platinblech zusammen und erhitzt vor dem Lötrohr auf der Kohle, so erfolgt die Vereinigung unter Explosion. E. D. Clarke (*Ann. Phil.* 14, (1819) 229 u. 470); Murray (*Edinb. phil. J.* 4, (1821) 202). [Vgl. a. *J. Franklin Inst.* 1, (1826) 316).] Die Metalle legieren sich schon unter dem Schmp. Goldschmidt (*St. u. Eisen* 31, (1911) 1231; *Z. angew. Chem.* 24, (1911) 2119). Man schm. (zur Gewinnung zinnreicher Legierungen) Pt mit der 20- bis 50fachen Menge Zinn als feine Pulver im Porzellantiegel zusammen und läßt langsam erkalten. H. Debray (*Compt. rend* 104, (1887) 1470). Man schm. chemisch reines Pt und Sn in Röhren aus schwer schmelzbarem Porzellan unter Durchleiten von sauerstofffreiem N im Kohlenrohrkurzschlußofen zusammen. Dabei wird bei Konzz. zwischen 40 und 70% Pt viel Wärme frei. Doerinckel (*a. a. O.*, 349, 356). Herst. nach Barus wie bei Platinchrom [S. 879]. — 2. Man reduziert „Platinpurpur" [s. unter B, c)] durch H bei Rotglut. B. Delachanal u. S. Mermet (*Compt. rend.* 81, (1875) 370; *Bull. soc. chim.* [2] 24, (1875) 435). Aehnliche Darst.-Weise s. unter c, β) und δ). — 3. Geschm. $SnCl_2$ gibt bei der Elektrolyse an einer Platinkathode eine schm. Pt-Sn-Legierung. Faraday (*Exp. Res. Ser.* 7, (1834) § 819). —

4. Sn schlägt aus Pt-Lsgg. eine Legierung als Pulver nieder. N. W. FISCHER (*Pogg.* **12**, (1828) 502). Eine Platte fällt aus verd. Pt-Lsgg. Ndd. von nicht aufgeklärter Natur. F. MYLIUS u. O. FROMM (*Ber.* 27, (1894) 630). [Vgl. Darst. (2) von B, c), S. 916.]

1 T. Pt und 2 T. Sn geben eine zinnweiße spröde Legierung von blättrigem Gefüge, GEHLEN; 1 T. Pt u. 4 bis 5 T. Sn nach dem Granulieren eine fast zinnweiße, SCHÜTZENBERGER; gleiche Teile eine dunkle, harte, spröde, grobkörnige, ziemlich schmelzbare; 1 T. Pt und 12 T. Sn eine etwas streckbare. [Aeltere Angabe.] — Bruch bis zu 20 % Pt grob kristallinisch und zinnfarben, bei 30 % hellgrau mit etwas feinerem Korn, zwischen 40 % und 55 % noch feiner kristallinisch und etwas dunkler, bis 62.5 % Pt zunehmender Glanz der Bruchflächen ohne Veränderung von Farbe und Korngröße, bei noch mehr Pt langsame Verminderung des Glanzes und etwas dunklere Farbe. Die Härte scheint bis zu einem Gehalt von 30 % Pt etwas zu wachsen, ist aber kaum von der der Bestandteile verschieden, steigt bis 60 % Pt ziemlich schnell an (bei 40 % ungefähr gleich der des Kalkspats, bei 60 % größer als die des Flußspats) und ist bei 80 % und bei 90 % am höchsten (wohl noch etwas größer als die des Apatits). Die Widerstandsfähigkeit gegen das Zersprengen durch Druck im Schraubstock ist bei den Legierungen mit 60 % und besonders mit 62.5 % Pt kleiner als bei den platinärmeren, steigt bis 70 % sehr schnell an, sinkt bei 75 % und 80 % wieder etwas und ist bei 90 % Pt außerordentlich groß. DOERINCKEL (*a. a. O.*, 356). — Elastizitätskoeffizient einer Legierung mit 50 At. Sn auf 1 At. Pt (D. 7.578) 5309. Zerreißen durch 4.75 kg/qmm. Schallgeschwindigkeit in der Legierung (Luft = 1) · 7.890. G. WERTHEIM (*Ann. Chim. Phys.* [3] **12**, (1844) 581; *Pogg. Ergänz.* 2, (1848) 84). — Elektrische Leitfähigkeit von Sn mit 0.10 At. Pt bei 21.1° 9.37 (Ag = 100). A. MATTHIESSEN (*Pogg.* **110**, (1860) 221). Spezifischer elektrischer Widerstand bei 0° (s_0) und dessen Temp.-Koeffizient (α) für Legierungen verschiedener D. nach C. BARUS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **36**, (1888) 434):

D.°	21.11	20.97	20.45
s_0	21.5	25.6	39.8
$\alpha_0^{100} \times 10^3$	1.55	1.27	0.69
$\alpha_0^{357} \times 10^3$	1.49	1.20	0.66

EMK [bei welcher Zus.?] gegen analgamiertes Zn in H_2SO_4 (1 T. von D. 1.838 in 19 T. W.) 0.548 Volt, in fast konz. $ZnSO_4$-Lsg. 0.484; für die amalgamierte Legierung 0.552 bzw. 0.409 Volt. HOCKIN u. TAYLOR (*J. Telegr. Eng.* **8**, (1879) 282; *Wied. Ann. Beibl.* **3**, (1879) 751).

Verd. Mineralsäuren greifen die Legierungen mit 0 bis 30 % Pt leicht an, die reicheren immer weniger; auf 40 %ige Legierung wirken selbst konz. Säuren sehr langsam. DOERINCKEL (*a. a. O.*, 357). Verd. HCl kann zum Isolieren der Verbb. Pt_2Sn_3 [und anderer Verbb., vgl. unter c)] dienen. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, (1859) 430). Sie (1 Vol. : 1 Vol.) löst in der Hitze aus der Legierung mit 1 T. Pt auf 4 bis 5 T. Sn in H oder CO_2 einem Teil des Sn als $SnCl_2$ (daneben auch etwas Pt) und hinterläßt graphitähnliche Blättchen. [Weiteres unter $Pt_2Sn_3O_2(OH)_4$ und Stanniplatochlorid.] Werden diese lange mit stark konz. h. HCl behandelt, so kann wahrscheinlich sämtliches Sn entfernt werden. SCHÜTZENBERGER. Die graphitähnlichen schwärzlichen Schuppen, die außer Pt und Zinn O und H_2O enthalten, bleiben zurück, wenn sehr verd. HCl (1 : 10 Vol.) mehrere Tage auf $PtSn_4$ einwirkt, fast augenblicklich durch k. konz. oder h. verd. HCl. Sie werden auch unmittelbar aus platinhaltigem Zinn durch konz. oder

sd. HCl, aus 20 % Pt aufweisender Legierung durch h. konz. Säure erhalten. [Weiteres unter c, ι) und B, a).] H. DEBRAY (*Compt. rend.* 104, (1887) 1577; auch *Bull. soc. chim.* [2] 48, (1887) 649). Die Rk. scheint beschleunigt und die Oxydation (und das teilweise Lösen) des Pt bewirkt zu werden durch elektrische Ströme, die durch Zerstörung der Gleichmäßigkeit der Legierung entstehen können. DEBRAY (*a. a. O.*, 1668). Königswasser greift die Legierungen bis 80 % Pt leicht an, obschon mit steigendem Pt-Gehalt etwas langsamer. Bei 85 % Pt wird eine Aetzung durch Königswasser bei gewöhnlicher Temp. erst in 10 bis 15 Minuten erzielt. Die 90 % Pt enthaltende Legierung wird sowohl von Königswasser als von Cl nur schwer angegriffen. DOERINCKEL (*a. a. O.*, 357).

c) *Bestimmte Verbindungen.* — [Als vollständig sicher kann wohl nur das Bestehen von Pt_3Sn und PtSn gelten. P.]

α) Pt_3Sn. — S. unter a). — Schmp. 1266°. PODKOPAJEW. Nicht unzers. schmelzbar. DOERINCKEL.

β) Pt_4Sn_3. — Man reduziert $PtO_2,4SnO_2$ bei beginnender Rotglut durch H und behandelt mit w. HCl, die einen Teil des Sn löst. — Glänzende Blättchen von schwärzlichem Reflex. — Die Analyse durch Cl bei 300° ergibt 4Pt:3.028 Sn. M. LÉVY u. L. BOURGEOIS (*Compt. rend.* 94, (1882) 1366; *Bull. soc. franç. minér.* 5, (1882) 140).

γ) PtSn. — S. unter a). — Hexagonale Kristalle. Sehr spröde. PODKOPAJEW. Schmp. 1281°, DOERINCKEL (*a. a. O.*, 353); 1324°. PODKOPAJEW.

δ) Pt_2Sn_3. — Die Formel ist nicht völlig sicher, aber wahrscheinlich. DOERINCKEL (*a. a. O.*, 355). — Vgl. unter a). — 1. Aus der langsam erkalteten Schmelze von 1 T. Pt mit 6 T. Sn durch Entfernung des überschüssigen Sn mit HCl. DEVILLE u. DEBRAY. [Nach den Angaben unter b) und bei $PtSn_4$ ist es zweifelhaft, daß so die Verb. erhalten wird. P.] — 2. Aus $Pt_2Sn_3O_2(OH)_2$ oder $Pt_2(SnO)_2SnO_2$ durch H. SCHÜTZENBERGER (*a. a. O.*, 986). — Drusen von Würfeln oder Rhomboedern von nahezu 90°, mit wenig spiegelnden Flächen. DEVILLE u. DEBRAY. Grauweißes Pulver. Sehr wenig schmelzbar. SCHÜTZENBERGER. Es gibt zwei allotrope Modifikationen, von denen die eine unterhalb 738°, die andere bei 738° bis 846° stabil ist. DOERINCKEL. Katalysator wie fein verteiltes Pt. Bei Dunkelrotglut wird in O unter Erglühen $Pt_2(SnO)_3$ gebildet. Cl wirkt unter starker Erwärmung; $SnCl_2$ destilliert. SCHÜTZENBERGER. — 5.2724 g enthalten 2.801 g Pt und 2.471 g Sn. SCHÜTZENBERGER.

			DEVILLE u. DEBRAY.
2Pt	396	52.8	52.9
3Sn	354	47.2	47.1
Pt_2Sn_3	750	100.0	100.0

ε) Pt_4Sn_7(?). — S. unter $PtSn_2$.

ζ) $PtSn_2$. — Ist eine Verb. — Mäßig hart, sehr spröde, leicht zu pulvern. D. 10.72. Hg greift das Pulver erst nach Zusatz von etwas Na ein wenig an. Der Rückstand, dessen Einheitlichkeit nicht sicher ist, hat nach dem Reinigen mit verd. HNO_3 die Zus. Pt_4Sn_7 (gef. 48.08 % Pt, ber. 48.33). J. W. MALLET (*Proc. Roy. Soc.* [A] 80, 83; *C.-B.* 1908 I, 1033).

η) Pt_3Sn_8. — S. unter a). — Die Formel ist wahrscheinlich richtig, nicht sicher. [Dieselbe Verb. wie ι)? P.]. — Lange Nadeln. Nicht unzers. schmelzbar. DOERINCKEL (*a. a. O.*, 355).

ϑ) $PtSn_3$. — S. unter a).

ι) $PtSn_4$. — Vgl. a. unter a). — Man behandelt eine 2% Pt enthaltende Legierung mit sehr verd. HCl und löst die sich an der Oberfläche bildenden glänzenden Blättchen mit einem Glasstab (leicht) ab. In einer Legierung mit 10% Pt durch verd. HCl auftretende große Facetten, die Spaltungsflächen gleichen, lassen sich nicht trennen, weil die Wrkg. der Säure aufhört und bei Verwendung stärkerer oder h. Säure durch Zers. von $PtSn_4$ schwärzliche Lamellen oder Schuppen [vgl. unter b) und B, a)] von wechselnder Zus. auftreten. Dieselben erhält man aus der 2%ig. Legierung, wenn man den unvollständigen Angriff durch Erhöhung der Konz. der HCl oder durch Erhitzen weiter gehen zu lassen sucht. Debray (*a. a. O.*, 1470; *Bull. soc. chim.* [2] 48, (1887) 648). — Lange Blätter. Podkopajew. Glänzende Blättchen. Trocknes Cl bildet aus dem mit der doppelten Menge NaCl hergestellten gepulverten Gemisch bei Rotglut sehr flüchtiges $SnCl_2$ und Natriumplatinichlorid. HCl läßt bei lebhafter Rotglut metallglänzendes Pt zurück. — Gef. 29.0 u. 29.5% Pt (ber. 29.6). Debray (*a. a. O.*, 1470).

B. *Platin, Zinn und Sauerstoff.* a) *Platinistannite* [?]. — Als Metallradikale aufzufassen. Schützenberger. — α) $Pt_2(SnO)_3$. — 1. Man erhitzt Pt_2Sn_3 in trocknem O auf Dunkelrotglut. Aus 5.2724 g werden unter Erglühen 5.608 g erhalten. — 2. Ebenso aus $β^1$). Erglühen. Aus 5.7674 g werden 5.8433 g erhalten. — Graphitähnliche dünne Lamellen. Wirkt wie fein verteiltes Pt katalytisch. Schützenberger.

β) *Wasserhaltig.* $β^1$) $Pt_2(SnO)_2\{Sn(OH)_2\}$. — Man wäscht die graphitähnlichen Blättchen, die bei der Zers. von Platinzinn durch HCl entstehen [s. unter A, b); vgl. a. Stanniplatochlorid], mit W., entfernt das gebundene Cl (schnell) durch verd. h. NH_3 und trocknet in der Leere über H_2SO_4. — Wie das Chlorid aussehende dünne Lamellen mit etwas bräunlichem Stich. Sehr katalytisch wie fein verteiltes Pt: Erhitzt sich stark mit H, oxydiert A. leicht zu Aldehyd. H reduziert zu Pt_2Sn_3, O oxydiert zu Verb. b). — 5.7674 g liefern 5.8433 g $Pt_2(SnO)_2SnO_2$ und 0.120 g H_2O. Schützenberger.

β) *Von wechselnder Zusammensetzung.* — Die Rückstände von der Einw. von HCl auf Platinzinn [S. 913] verhalten sich wie Platinmohr, d. h. erhitzen sich in H unter Gas-Kondensation und Reduktion (B. von W.) und können Knallgas zum Explodieren bringen; verlieren beim Erhitzen in der Leere ihr H_2O und verpuffen dann, ohne O zu entwickeln, zuweilen schon bei beginnender Rotglut und unter Erglühen; sind veränderlicher als Pt. Die beim Erhitzen der gut gewaschenen und in trockner Leere getrockneten Rückstände in der Leere auf 300° bis 400° erhaltenen Prodd. wirken nicht mehr katalytisch, werden bei beginnender Rotglut durch H reduziert. Debray (*a. a. O.*, 1578). Zus. der Rückstände [wohl nur nach dem Waschen in trockner Leere getrocknet] (Sn aus der Differenz) nach Debray (*a. a. O.*, 1579):

	(1)	(2)	(3)	(4)
Sn	43.1	14.6	65.4	38.1
Pt	47.2	76.2	31.8	50.5
O	4.7	5.2	2.2	6.0
H_2O	5.0	4.0	0.6	5.4

(1) Aus $PtSn_4$ (29.5% Pt) durch 24stündige Einw. von k. konz. HCl; (2) durch sd. konz. HCl; (3) feine von den Körnern losgel. Teile, die aus einer in W. gegossenen Legierung von 1 T. Pt und 10 T. Sn durch k. verd. HCl erhalten werden; (4) aus derselben Legierung durch h. verd. HCl.

b) *Platinistannitstannat* [?]. $Pt_2(SnO)_2SnO_2$. — Man erhitzt a, $β^1$) in trocknem O. Aus 5.7674 g werden 5.8433 g erhalten. — Schwarz. Katalysator wie fein verteiltes Pt. H reduziert zu Pt_2Sn_3 (aus 5.8433 g werden 5.2724 g Legierung erhalten). Schützenberger (*a. a. O.*, 987).

c) „*Platinpurpur.*" — Adsorptions-Verb. der Kolloide des Pt und des $Sn(OH)_4$ bzw. des $Sn(OH)_2$. c) und nicht d[2]) entsteht nach den dort angegebenen Darst.-Weisen. L. WÖHLER mit A. SPENGEL (*Z. Chem. Ind. Koll.* **7**, (1910) 244). Das Prod. ist ein Hydroxyd und hat je nach den Bedingungen der Darst. eine wechselnde Zus. B. DELACHANAL u. A. MERMET (*Compt. rend.* **81**, (1875) 370; *Bull. soc. chim.* [2] **24**, (1875) 435). — 1. Man reduziert $PtO_2,2H_2O$ durch $SnCl_2$, löst in konz. HCl und kocht. L. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 439). — 2. Man bringt ein Zinnblech in eine $PtCl_4$-Lsg., wodurch sich nach anfänglicher Dunkelfärbung der Lsg. ein Nd. abscheidet, der durch Verd. mit viel W. und Kochen reichlicher wird (diese Darst. gleicht der des Cassius-Purpurs nach PELLETIER) und trocknet bei 160°. DELACHANAL u. MERMET. — 3. Man fällt die gemischten Lsgg. von $PtCl_2$ und $SnCl_2$ (Verhältnis der Metalle 1:3) unter Luftabschluß mit NH_3. WÖHLER mit SPENGEL. — 4. Man mischt Lsgg. von $PtCl_4$ und $SnCl_2$, verd. stark mit W., kocht, wäscht den Nd. mehrere Stunden mit h. W., bis er kein Cl mehr enthält, und trocknet bei 160° [α]. DELACHANAL u. MERMET. Man fällt die aus $PtCl_4$ und $SnCl_2$ (Verhältnis der Metalle 1:6) erhaltene rote Lsg. unter Luftabschluß durch Hydrolyse [β]. WÖHLER mit SPENGEL. — 5. Man zieht die durch Einw. von $SnCl_2$ auf $PtCl_4$ erhaltene Lsg. mit Essigester aus und gießt den Auszug in viel W. Wenn man dann noch mit W. auskocht, so wird die Fällung heller braun und schneller chlorfrei. WÖHLER mit SPENGEL. — 6. Man fällt durch Hydrolyse (starke Verd.) das Gemisch der sauren Lsgg. von K_2PtCl_6 und $SnCl_2$. WÖHLER mit SPENGEL. [Vgl. a. unter d[1]) und d[3]).] — 7. Man versetzt die h. Lsg. von K_2PtCl_6 mit fast neutralem $SnCl_2$, bis der sofort entstehende braune Nd. sich nicht mehr vermehrt und dekantiert zur Befreiung von anscheinend chemisch gebundenem Chlorid oftmals kochend h., wobei die vorher grobflockige Fällung dunkler und pulvrig wird, ihre leichte Löslichkeit in verd. HCl verliert, jedoch vor dem Trocknen in konz. HCl l. bleibt, welch letztere Löslichkeit sie nach dem Trocknen nur manchmal zeigt. WÖHLER mit SPENGEL. — Nach (1) rotbrauner, dem $Fe(OH)_3$ ähnlicher flockiger Niederschlag. WÖHLER. Nach (2) und (4,α) u. Mk. gelbliche amorphe durchsichtige Körner. DELACHANAL u. MERMET. Nach (3), (4,α), (5), (6), (7) schokoladenbrauner Nd., beim Eintrocknen gelatinöse M. Flockt viel leichter aus als Goldpurpur, altert schneller und wird schneller unl. WÖHLER mit SPENGEL. Verliert bei 100° W.; zieht, wenn man es nach dem Glühen der Luft aussetzt, schnell W. an. Scheint beim langen Glühen O zu verlieren. H reduziert bei Rotglut völlig zu einer Pt-Sn-Legierung. DELACHANAL u. MERMET. L. in NH_3, KOH, WÖHLER mit SPENGEL, in konz. HCl mit roter Farbe (aus der Lsg. mit Ae. ausschüttelbar), WÖHLER, in HCl, doch umso weniger, je dunkler der zuerst durch Zugabe des $SnCl_2$ erhaltene Nd. ist. Dann wird auch die mehr ins Braune gehende Färbung der Lsg. umso unvollkommener von Essigester oder gar Ae. aufgenommen. [Weitere Angaben im Original.] Verliert die Löslichkeit durch Trocknen. WÖHLER mit SPENGEL. Sd. Alkalihydroxyde und Königswasser greifen an. DELACHANAL u. MERMET. L. in Ae. und Essigester. WÖHLER mit SPENGEL. Alkalikarbonate geben bei Schmelz-Temp. Kaliumstannat und verteiltes Pt. Glasfluß löst und färbt sich dadurch grau. DELACHANAL u. MERMET. Die Verb. ist als scharfes und charakteristisches Reagens auf Pt sehr wertvoll und kann selbst zu kolorimetrischen Bestt. dienen. WÖHLER. — Enthält Sn, Pt und O, mit viel mehr Sn als Platin. WÖHLER.

DELACHANAL u. MERMET.

Sn	60.00	55.50
Pt	11.49	17.19
O	28.51	27.31
	100.00	100.00

WÖHLER mit SPENGEL.

Darst.	Berechnet Pt	: Sn	: O	Gefunden H_2O	Pt	Sn	O
3.	1	5.80	7.45	9.0	20.59	66.76	12.6
4,β.	1	5.5	11.35	10.0	18.9	63.5	17.6
5.	1	5.82	11.51	15.6	18.3	65.1	17.3
6.	1	5.76	11.67	12.4	18.2	64.2	17.5
7.	1	7.84	11.28	11.9	14.9	71.3	13.8

d) *Platinstannate.* d[1]) *Platostannate.* — Der in H_2PtCl_6-Lsg. durch $SnCl_2$ erzeugte Nd. ist vielleicht ein Platostannat. FISCHER (*Schw.* 57, (1829) 361.) [Vgl. a. unter c).]

α) *Plato-a-Stannat* [?]. — [Ist wohl in der mit überschüssigem $PtCl_2$ nach b) erhaltenen roten Fl. vorhanden. P.]

β) *Platometastannat.* $PtO,5SnO_2$. β[1]) *Wasserfrei.* — Aus β[2]) bei Dunkelrotglut unter heftigem Verglühen. — Schwarzes Pulver. Unl. selbst in h. konz. HCl. A. DITTE (*Compt. rend.* 94, (1882) 1114; *Ann. Chim. Phys.* [5] 27, (1882) 179).

β[2]) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Man gießt $PtCl_2$-Lsg. in schwach überschüssige $SnCl_2$-Lsg. (nicht zu stark [s. unten]), wäscht den blutroten Nd., der sich sofort bildet und leicht von der farblosen Fl. zu trennen ist, und trocknet in der Leere. Gibt man $SnCl_2$ zu überschüssigem $PtCl_2$, so erhält man eine tief dunkelrote Fl. Diese setzt beim Eindunsten in der Leere bei 13° über KOH-Stücken zunächst rote Nadeln von H_2PtCl_4 ab und liefert bei weiterem Eindunsten des tief dunkel rotbraunen Sirups eine melasseähnliche M., die begierig Feuchtigkeit aus der Luft aufnimmt und sich verflüssigt, aber keine Kristalle absetzt. Stannisalze geben die Rkk. nicht. — Braunrotes Pulver. Verhalten beim Erhitzen s. unter β[1]). Unl. in NH_3. L. in k. HNO_3, die es schwach gelb färbt. Sll. in verd. HCl zu einer roten durchsichtigen Fl. L. in überschüssigem $SnCl_2$. Deshalb erhält man beim Eingießen von $PtCl_2$ in etwas konz. $SnCl_2$-Lsg. nur eine stark rot gefärbte Fl., aus der sich die Verb. erst auf Zusatz von etwas mehr $PtCl_2$ oder beim Verd. mit W. abscheidet. — Gef. 20.01 % PtO, 72.75 SnO_2, 7.24 H_2O [dieses aus der Differenz?] (ber. 20.65, 72.39, 6.96). DITTE.

d[2]) *Stannoplatostannat.* $2SnO,PtO,SnO_2$. — Nicht diese Verb., sondern c) wird nach den folgenden Darstt. erhalten. WÖHLER mit SPENGEL. — Enthält vielleicht einwertiges Pt. — 1. Man versetzt in einem dicht verschließbaren Gefäße eine in 1 ccm 0.01 g Pt enthaltende H_2PtCl_6-Lsg. mit einer mäßig konz. Lsg. von frisch bereitetem $SnCl_2$ in verd. HCl, wobei sich die Fl. immer dunkler rotbraun färbt, bis auf 1 Mol. H_2PtCl_6 3 Mol. $SnCl_2$ verbraucht sind (eine Ausscheidung findet, auch beim Verd. mit W. nicht statt), läßt 12 Stunden bei Luftabschluß stehen und neutralisiert vorsichtig mit NH_3. Das Filtrat ist fast platinfrei; bei weniger $SnCl_2$ enthält es Pt. — 2. In einer durch SO_2 entfärbten $PtCl_4$-Lsg. erzeugt $SnCl_2$ dieselbe Färbung und beim Neutralisieren mit NH_3 dieselbe Fällung. — Dunkelschwarzbrauner voluminöser Nd. Trocknet nach dem Auswaschen bei Luftabschluß neben H_2SO_4 zu glänzenden spröden Stücken von dunkel schwarzbraunem Pulver. Verliert beim Erhitzen an der Luft etwas W., verändert sich aber selbst beim Glühen nicht weiter. Erhitzen in H liefert H_2O und ein Gemenge von Sn und Pt. Konz. Alkalihydroxyde zers., indem neben den Oxyden des Sn Alkaliplatinat in Lsg. tritt und Platinschwamm zurückbleibt. Verd. NaOH zieht den größeren Teil des Sn aus und hinterläßt $Na_2O,2PtO,SnO,SnO_2$. R. SCHNEIDER (*Pogg.* 136, 105; *J. B.* 1869, 296 [I]).

			SCHNEIDER.
Pt	198	31.33	29.10
3Sn	354	57.60	57.05
5O	80	12.67	13.85
$PtSn_3O_5$	632	100.00	100.00

d[3]) *Platinistannat.* $PtO_2,4SnO_2$. — Man schm. in einem Pt-Tiegel bei Weißglut 1 T. gefällte Zinnsäure mit 4 T. Na_2CO_3, hält noch 15 Min. auf Hellrotglut, bis sich auf der Oberfläche der Schmelze Blättchen gebildet haben, löst andere Stannate durch W., das mit HNO_3 angesäuert ist, fort und trocknet vorsichtig. Ausbeute klein. — Gelbliche stark glänzende hexagonale Blättchen von oft 1 mm Durchmesser, musivgoldähnlich, sehr zer-

brechlich; besitzen, ohne optische Anomalie, die Eigenschaften von Kristallen mit einer negativen Achse. D. 6.70. — H reduziert bei beginnender Rotglut zu Pt_4Sn_3. Konz. sd. Säuren greifen sehr schwer an. — Gef. 22.48% Pt, 57.94 Sn, 19.58 O [wohl aus der Differenz] (ber. 19.39 O). M. LÉVY u. L. BOURGEOIS (*Compt. rend.* 94, (1882) 1365).

e) *Platiniperstannat* [?]. — Platinisalze geben mit $KSnO_4$ Ndd., die Gemenge von Platiniperstannat mit $Pt(OH)_4$ sind. — W. zers. sehr bald unter lebhafter O-Entw. S. TANATAR (*Ber.* 38, (1905) 1186).

C. *Platinsulfostannate.* a) *Platosulfostannate.* α) $4PtS,SnS_2$. — Man schm. 4 T. $Pt_2Sn_6O_{10}$ mit etwa 8 T. S zusammen und reinigt die Verb. durch fortgesetztes Schlämmen von beigemengtem Natriumplatosulfostannat. — Schwarzgraues Kristallpulver, u. Mk. gleichmäßiges Aggregat kleiner glänzender Nadeln. An der Luft bei gewöhnlicher Temp. durchaus unveränderlich. Starkes andauerndes Erhitzen unter Luftzutritt zers. völlig unter Entw. von SO_2 und Hinterlassung eines schwarzgrauen Gemenges von Pt und Platostannat. Sd. HNO_3 und sd. HCl greifen nicht an. Sd. Königswasser zers. sehr träge. R. SCHNEIDER (*Pogg.* 148. (1873) 625; *J. prakt. Chem.* [2] 7, (1873) 221 [II]).

			SCHNEIDER.
4Pt	789.6	71.81	71.85
Sn	118	10.73	10.64
6S	192	17.46	16.75
Pt_4SnS_6	1099.6	100.00	99.24

β) $3PtS,H_2S,SnS_2$. — Entsteht bei Einw. von HCl oder Essigsäure auf $K_2S,3PtS,SnS_2$ zunächst. R. SCHNEIDER (*Pogg.* 136, (1869) 109 [I]).

b) *Platoplatinisulfostannat.* $2PtS,PtS_2,SnS_2$ (?). — Diese Zus. hat der bei Einw. von Luft auf a, β) verbleibende Rückstand. — Sd. HNO_3 und HCl greifen nicht, Königswasser träge an. SCHNEIDER (I).

D. *Platoselenostannat.* $4PtSe,SnSe_2$ (?). — Beim Zusammenschmelzen von 10 T. Platinschwamm, 6 bis 8 T. SnSe, 30 bis 40 T. Na_2CO_3 und 30 bis 40 T. Se im bedeckten Porzellantiegel und Ausziehen der Schmelze mit W. bilden sich (neben $Na_2Se,3PtS,SnSe_2$ als Hauptprodukt) auch veränderliche Mengen (besonders in der oberen Schicht der Schmelze) einer in schwarzgrauen dünnfasrigen Kristallen anschießenden Verb., die durch Schlämmen nur schwer abzusondern sind. Diese Kristalle scheinen nur Pt, Se und Sn zu enthalten und haben wahrscheinlich obige Zus. R. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] 44, (1891) 509 [III]).

E. *Platin, Zinn und Halogene.* a) *Stannoplatochloride* [?]. α) *Mit weniger Zinn.* — Grünbraun, kristallinisch, sehr zerfließlich. Größere Mengen W. zers. in ein Gemenge von $Sn(OH)_4$ und $Pt(OH)_4$ [$Pt(OH)_2$?, GMELIN]. R. J. KANE (*Phil. Mag.* [3] 7, (1835) 399; *J. prakt. Chem.* 7, (1836) 135; *Ann.* 20, (1836) 187).

β) *Mit mehr Zinn.* — Satt rot. Wl. in W. mit lebhaft roter Farbe. Mehr W. zers. in HCl und ein schokoladebraunes Pulver, das neben Stannoplatochlorid auch SnO enthält, beim Uebergießen mit NH_3 schwarze Kristallkörner liefert und beim Erhitzen, gleich Zunder, zu SnO_2 und Pt verbrennt. KANE.

b) *Stanniplatinchloride.* α) *Stanniplatochlorid* [?]. — Bei der Einw. von h. verd. HCl auf die Legierung aus 1 T. Pt und 4 bis 5 T. Sn (in H oder CO_2) bleiben [vgl. unter A, b) auf S. 913] schwärzlichgraue schillernde graphitähnliche sehr dünne Blättchen zurück, die nach dem Fortwaschen des Sn durch angesäuertes und reines W. und nach dem Trocknen sich fettig wie Graphit anfühlen, wie dieser Finger und Papier beschmutzen, beim Drücken zwischen den Fingern keinen harten Körper fühlen lassen und außer Sn und Pt beträchtliche Mengen Cl, nebst O und H_2O, enthalten. Es ist Stanniplatochlorid gebildet worden, das aber nicht isoliert werden kann, da Waschen mit h. W. ständig HCl entfernt. Nicht völlig unl. in W. Verd. h. NH_3 bildet $Pt_2(SnO)_2\{Sn(OH)_2\}$ [S. 915]. P. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 98, (1884) 985).

β) *Stanniplatinichlorid.* $SnPtCl_8,12H_2O$. — Man trocknet eine Mischung von ungefähr 2 Mol. $H_2PtCl_6,6H_2O$ und 1 Mol. $SnCl_4$ auf dem Wasserbade völlig ein, nimmt den Rückstand mit W. auf, dunstet zur Sirupdicke ein und preßt zwischen Papier ab. — Hellgelbe glänzende sehr dünne kleine Lamellen, u. Mk. vierseitige, vielleicht etwas schiefe Tafeln. An trockner Luft unverändert; an feuchter zerfließlich. Verliert bei 100° 2 Mol. H_2O (gef. 3.86 u. 4.25%, ber. 4.41). L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) VII, 4; *Nova Acta Upsal.* [3] 9ª, (1877) XV, 6; *J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 181).

	Berechnet		NILSON. Gefunden	
Sn	118	14.46	13.94	14.98
Pt	198	24.27	24.79	24.75

c) *Zinnplatochlorid-Ammoniake.* α) *Stannoplatochlorid-Ammoniak.* $SnPtCl_4,4NH_3$ (?). — S. $[Pt(NH_3)_4]SnCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 441.

β) *Stanniplatochlorid-Ammoniak.* $SnPtCl_6,4NH_3$ (?). — S. $[Pt(NH_3)_4]SnCl_6$, auf S. 441.

F. *Platin, Zinn und Kohlenstoff.* a) *Zinnplatocyanide* [?]. — In Stanno- und Stannisalzen gibt $K_2Pt(CN)_4$ einen schwachen weißen Nd. GMELIN.

b) *Alkylammoniumstanniplatinichloride.* — Ueber isomorphe Mischungen von $2(CH_3)_4NCl,PtCl_4$ mit $2(CH_3)_4NCl,SnCl_4$ und von $2(C_2H_5)_4NCl,PtCl_4$ mit $2(C_2H_5)_4NCl,SnCl_4$ siehe A. RIES (*Z. Kryst.* **49**, (1911) 610).

c) *Stannoplatochlorid-Propylsulfid.* $SnPtCl_4,2(C_3H_7)_2S$. — S. $SnCl_2,[Pt\{(C_3H_7)_2S\}_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 574.

II. Platin, Zinn und andere Metalle. A. *Platin, Zinn und Kalium.* a) *Kaliumplatosulfostannat.* $K_2S,3PtS,SnS_2$. — 1. Man schm. ein inniges Gemenge von 2 T. Platinschwamm, 1 T. Musivgold, 3 T. K_2CO_3 und 3 T. S über dem Gebläse zusammen, läßt langsam erkalten und behandelt mit W. In der ungelöst bleibenden Verb. finden sich etwa 75% des angewandten Pt, der Rest löst sich als Kaliumsulfoplatinitplatinat. Man trocknet in der Leere über H_2SO_4. R. SCHNEIDER (*Pogg.* **136**, (1869) 109 [I]; **138**, (1869) 612 [II]). — 2. Man schm. (besser als nach (1)) ein inniges Gemenge von 1 T. Platinschwamm, 2 T. Musivgold, 6 bis 8 T. trocknem K_2CO_3 und 6 bis 8 T. S bei gelinder Hitze, dann über dem Gebläse, erhält etwa 10 Minuten in gleichmäßigem Fluß, erschöpft die Schmelze mit W. und wäscht den Rückstand völlig aus. R. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] 45, (1892) 401) [IV]). — 3. Man schm. 4 T. bei 100° getrocknetes Stannoplatostannat [S. 917] mit 6 T. K_2CO_3 und 8 bis 10 T. S oder 3 bis 4 T. Kalischwefelleber zusammen. So anscheinend weniger rein als nach (1). SCHNEIDER (I).

Dunkel cochenillerotes grobkörniges Pulver aus lebhaft glänzenden, mit dunkelgranatroter Farbe durchscheinenden, anscheinend mit $K_2S,3PtS,PtS_2$ isomorphen kleinen Tafeln. SCHNEIDER (I; II). U. Mk. (bei 50- bis 60-facher Vergrößerung) sind die dicksten Kristalle undurchsichtig schwarzbraun, die dünneren prachtvoll granatrot, die dünnsten rötlichgelb durchscheinend. In gut verschlossenen Gefäßen längere Zeit haltbar. SCHNEIDER (IV, 402). — Nimmt nach längerem Trocknen bei 100° allmählich O auf und hält selbst bei 110° hartnäckig etwas W. zurück. Verträgt bei Luftabschluß eine der Rotglut nahe Temp. ohne Zers., färbt sich nur vorübergehend dunkler. Erhitzen an der Luft zers. unter Erglühen und reichlicher Entw. von SO_2. Dem gerösteten Rückstande entzieht W. K_2SO_4 nebst etwas freier H_2SO_4, während ein Gemenge von Pt und SnO_2 zurückbleibt. — Verliert nach

scharfem Trocknen schon bei mäßigem Erwärmen in H $^2/_3$ des S (gef. 13,09 %, ber. 13), aber kein W. Der Rückstand, ein dunkel graubraunes dichtes Pulver, gibt an W. wenig Lösliches ab, doch reagiert die Lsg. alkal., ist gelblich und gibt mit HCl etwas PtS und SnS. In verd. HCl tritt er ohne namhafte Entw. von H_2S das gesamte K ab und verwandelt sich dabei, falls Luft zutritt, unter Volumvergrößerung in ein lockeres schwarzbraunes Pulver. Dieses verliert, wenn es nach dem Auswaschen und Trocknen bei Luftabschluß erhitzt wird, selbst bei Rotglut keinen S; wird in H zu einem Gemenge von Sn, Pt und K_2S,PtS, wovon das K_2S,PtS mit lufthaltigem HCl W., KCl und PtS_2 bildet. SCHNEIDER (I; II). Diese Rkk. werden im wesentlichen bestätigt. SCHNEIDER (IV). In trocknem HCl wird die scharf getrocknete Verb. bei schwacher Hitze grau, ohne W., und, falls die Hitze nicht zu stark ist, auch ohne H_2S zu verlieren. Der Rückstand gibt an W. fast das gesamte K als KCl ab. Nach dem Erschöpfen durch W., wird er von HNO_3 oder HCl gar nicht, von Königswasser nur sehr träge angegriffen. Beim Erhitzen an der Luft verglimmt er wie Zunder unter Entw. von SO_2 und etwas SO_3 und Hinterlassung von SnO_2 und Pt. In H wird er beim Erhitzen leicht zu Sn und Pt reduziert. — K. W. löst nicht; beim Erhitzen reagiert der Auszug alkal. Verd. HCl und Essigsäure ziehen das gesamte K aus, ohne H_2S zu entwickeln. Der bei Luftzutritt zurückbleibende Rückstand enthält nahezu das gesamte Pt, Sn und den gesamten S der Verb. Er wird nicht durch sd. HCl oder HNO_3 und nur träge von Königswasser angegriffen: $K_2S,3PtS,SnS_2 + 2HCl = 2KCl + H_2S,3PtS,SnS_2$ und $H_2S,3PtS,SnS_2 + O = H_2O + 2PtS,PtS_2,SnS_2$. SCHNEIDER (I; II).

			SCHNEIDER.			
K	8.06	7.94	8.00	7.95	7.90
Pt	60.02	60.03	60.37	60.26	60.55
Sn	12.15			11.91	12.07
S	19.77			19.71	19.71
$K_2Pt_3SnS_6$	100.00			99.83	100.23

Die drei ersten Analysen beziehen sich auf die bei 100° bis 110° getrocknete Verb., die also etwas O aufgenommen hatte. Bei der vierten ist dieser auf das Mittel aus jenen Analysen verrechnet. SCHNEIDER (II).

b) *Kaliumplatoselenostannat.* $K_2Se,3PtSe,SnSe_2$. — Wegen der Konstitution s. das Original. — Man schm. 10 T. Platinschwamm und 6 bis 8 T. SnSe mit 30 bis 40 T. K_2CO_3 und 30 bis 40 T. Se im bedeckten Porzellantiegel zusammen, hält nach dem Aufhören des Schäumens 8 bis 10 Minuten in gleichmäßigem Fluß und zieht die Schmelze erst mit W., dann durch wiederholtes Digerieren mit mäßig konz. KOH aus. Die Ausbeute entspricht nicht ganz der Menge des benutzten Pt. — Pulver aus im auffallenden Licht dunkel bleigrauen, schwach rötlich getönten, lebhaft metallglänzenden scharf ausgebildeten kleinen hexagonalen Tafeln; u. Mk. durchaus gleichmäßig und von fremden Beimengungen völlig frei; in äußerst dünnen Schichten rotbraun durchscheinend. Anscheinend isomorph mit der S-Verb. Bei gewöhnlicher Temp. an der Luft unverändert. Verliert beim Erhitzen Se völlig, zum Teil als solches, zum Teil als SeO_2. Der Rückstand besteht im wesentlichen aus Pt und Kaliumstannat. Unl. in k. und w. W., NH_3 und KOH. HCl greift selbst beim Erwärmen nicht an. R. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **44**, (1891) 507 [III]).

			SCHNEIDER.
2K	78.26	6.23	
3Pt	582.90	46.41	45.60
Sn	118.00	9.39	9.37
6Se	477.00	37.97	37.35
$K_2Pt_3SnSe_6$	1256.16	100.00	

B. *Platin, Zinn und Natrium.* a) *Natriumstannoplatostannat.* $Na_2O,SnO,2PtO,SnO_2$ (?). — Man digeriert feuchtes Stannoplatostannat [S. 917] mit verd. NaOH, wobei der größte Teil des Sn in Lsg. geht und die Verb. zurückbleibt. — Schwarzes ziem-

lich dichtes Pulver, das in feuchtem Zustand zur Oxydation neigt und auch beim anhaltenden Waschen mit W. und A. nicht erheblich Na verliert. — Gef. 6.0% Na, 29.3 Sn, 50 Pt, 13.5 O (ber. 6, 30.5, 51, 12.5). SCHNEIDER (I).

b) *Natriumplatosulfostannat.* $Na_2S,3PtS,SnS_2$. — Darst. wie bei der K-Verb., aber aus 1 T. Platinschwamm, 1/2 T. Musivgold, 3 T. K_2CO_3, 1/6 T. Na_2CO_3 und 3 T. S. Auch aus a), K_2CO_3 und S, doch anscheinend nicht ganz rein. Zur B. ist stets das Vorhandensein von wenig Na_2CO_3 neben viel K_2CO_3 notwendig. Mit Na_2CO_3 allein erhält man als Haupt-Prod. graue glänzende Nadeln, die Sn, Pt und S, aber kein Na enthalten. — Ganz ähnlich der K-Verb., nur etwas kleinere bräunlich stichige Kristalle. SCHNEIDER (I; II).

			SCHNEIDER.
2Na	46	4.84	4.82
3Pt	594	62.53	62.54
Sn	118	12.42	12.24
6S	192	22.21	20.02
$Na_2Pt_3SnS_6$	950	100.00	99.62

Die Analysenzahlen geben das Mittel an, wobei der gef. O. [s. die K-Verb.] abgezogen und auf das Ganze verrechnet ist. SCHNEIDER (II).

c) *Natriumplatoselenostannat.* $Na_2Se,3PtSe,SnSe_2$. — [Ueber die Konstitution vgl. das Original.] — 1. Man verfährt wie bei der K-Verb., nur mit Na_2CO_3, und trennt (schwierig) von beigemengtem $4PtSe,SnSe_2$ [S. 918]. — 2. Man schm. ein inniges Gemenge von 10 T. Platinschwamm, 5 bis 6 T. $SnSe_2$, 40 T. K_2CO_3, 5 bis 6 T. Na_2CO_3 und 40 T. Se über einem mäßig starken Gebläse, hält etwa 10 Minuten im Fluß und behandelt die Schmelze nach dem Erkalten zunächst mit W., dann mit KOH-Lsg. — U. Mk. völlig gleichmäßiges aus lebhaft metallglänzenden bleigrauen hexagonalen Blättern bestehendes Pulver. Völlig ähnlich, auch im Verhalten, der K-Verb. Nach dem Trocknen bei 100° bis 110° tritt in trocknem H erst bei beginnender Rotglut Reduktion ein (unter B. von H_2Se und wenig Se). Nach sehr trägem Fortschreiten der Reduktion verbleibt als Rückstand eine weiche blättrige grauweiße schwach zusammengesinterte M., die im wesentlichen ein Gemenge von Pt, Sn und Na_2Se zu sein scheint. SCHNEIDER (III, 509).

			SCHNEIDER.	
2Na	46.0	3.76		3.58
3Pt	582.9	47.63	46.30	46.83
Sn	118.0	9.64		9.20
6Se	477.0	38.97	38.35	
$Na_2Pt_3SnSe_6$	1223.9	100.00		

Platin und Thallium.

A. *Platinthallium.* a) *Das System.* — Der Schmp. liegt bis 10% Pt etwas unter dem des Tl, wird bald höher, bis 685° bei 48.8% Pt (Verb. PtTl), sinkt etwas, steigt schnell bis 855° bei 65% Pt und geht bald über 1000°. Weiter wurde er nicht verfolgt. Die höchste Sprödigkeit wird bei PtTl erreicht, das sich leicht im Porzellanmörser pulvern läßt. U. Mk. bei den thalliumreichen Legierungen ziemlich leicht polierbare, weiße und sehr glänzende Kristalle auf einem dunkleren, sehr matten und schwer polierbaren eutektischen Grunde. Die Kristalle nehmen bei steigendem Pt-Gehalte zu, bis sie bei PtTl als Filz die ganze M., mit ziemlich zahlreichen Leeren dazwischen, erfüllen. Die an Pt reicheren Legierungen sind schöner polierbar, zeigen selbst bei der Vergrößerung 100 homogene Flächen, sondern sich aber schon bei schwacher Oxydation in der Bunsenflamme in

zwei Schichten (Pt unverändert). L. HACKSPILL (*Compt. rend.* **146**, (1908) 820). — Nach diesen Angaben zeichneten das Diagramm K. BORNEMANN (*Metall.* 7, (1910) 606; *Die binären Metalllegierungen, Halle a. S.* 1912, 87) und W. GUERTLER (*Metallographie, Berlin* 1912, I, 617), wobei die Annahme gemacht wurde, daß von dem nach 50 At.-% Pt liegenden Schmp.-Minimum an die Linie der beginnenden Erstarrung gerade bis zum Schmp. des Pt ansteigt. — Das Minimum zwischen PtTl und Tl ist ein eutektischer Punkt. PtTl nimmt nach den Rückstandsanalysen unter c) wohl kein Tl in fester Lsg. auf. BORNEMANN. Nach 10% Pt zu sind die von HACKSPILL beobachteten Punkte schon solche der eutektischen Horizontalen, oberhalb der sich ein von ihm übersehenes Flüssiges befinden muß. Wie PtTl nicht Tl, so nimmt auch Tl nicht nennenswerte Mengen Pt in fester Lsg. auf. Dagegen scheint nach dem oxydierenden Erhitzen Pt mit erheblichen Mengen Tl feste Lsgg. zu bilden. GUERTLER. — Erstarrungspunkte (t^0) und atomare Erniedrigung (i) nach C. T. HEYCOCK und F. H. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* **65**, (1894) 34):

At.-% Pt	0	0.106	0.372	0.720	1.188	1.930	2.255
t^0	301.95	301.41	299.65	297.39	294.55	291.11	291.16
i		5.08	6.19	6.33	6.23	gesättigt.	

b) *Von nicht angegebener Formel.* — Beide Metalle schm. sehr leicht unter bedeutender Wärmeentw. zusammen. W. CROOKES (*J. Chem. Soc.* **17**, (1864) 112). Pt-Schwamm, der auf geschm. Tl geworfen wird, löst sich ebenso leicht wie in Blei. HACKSPILL. — 2. Durch Glühen von Tl_2PtCl_6. KUHLMANN (*Compt. rend.* 58, (1864) 1037). — Kristallinisch, sehr hart und brüchig. CROOKES. Härter als Pt und Tl, sehr spröde. Angreifbarkeit durch Säuren s. unter c). HACKSPILL.

c) PtTl. — Verd. HNO_3 (1:10) legt in Legierungen mit nicht mehr als 10% Pt langsam die Verb. bloß. Sie wird zuletzt vollständig frei, gleichgültig ob die Legierungen langsam oder schnell abgekühlt sind. — Stahlgraue glänzende prismatische Nadeln, größer aus einer langsam als aus einer schnell abgekühlten Legierung, aber immer von derselben Form. Die physikalischen Eigenschaften sind denen des PtPb sehr ähnlich. D^{14}. 15.65. Härte 3 (Mohs). Spez. Wärme 0.0450. Schmp. 685°. — Verliert beim Erhitzen über den Schmp. etwas Tl, hinterläßt aber selbst bei langem Schmelzen im Knallgasgebläse kein reines Pt. — Ll. in schm. Zn, Pb, Ag. Hg bildet unter seinem Sdp. ein Amalgam. — Die Halogene wirken ein. Schm. Na_2O_2 greift außerordentlich langsam an, $KHSO_4$ oberflächlich, bis das frei gewordene Pt bald die weitere Einw. hindert. Alkalikarbonatgemische verändern nicht. — HNO_3 und H_2SO_4 greifen oberflächlich an, HCl selbst in der Wärme nicht. Königswasser löst leicht zu einer trüben Fl. bei mäßigem Erhitzen; beim Kochen bildet sich unl. Tl_2PtCl_6. HACKSPILL.

B. *Thalloplatinihydroxyd.* 2TlOH, $Pt(OH)_4$. *Bzw. Thallohexaoxyplatinat.* $Tl_2Pt(OH)_6$. — Darst. und Eigenschaften wie bei der Ag-Verb. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] **12**, (1904) II, 635; *Gazz. chim. ital.* **35**, (1905) I, 163; *Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 176).

	Berechnet	BELLUCCI. Gefunden	
Tl	57.90	57.13	57.38
Pt	27.63	27.81	27.96

C. *Thalloplatonitrit.* $Tl_2Pt(NO_2)_4$. — Man läßt das Filtrat des Gemischs von $BaPt(NO_2)_4$ und Tl_2SO_4 erkalten und preßt ab. — Farblose diamantglänzende halb durchsichtige vier- oder sechsseitige kleine nadelförmige Prismen. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) VII, 24 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] **9**[a], (1877) XV, 59 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 250).

Monoklin prismatisch. a:b:c=1.2309:1:0.9034. β=105°30′. Nach der b-Achse verlängerte Nadeln von c{001}, a{100} und r{20$\bar{1}$}, an den Enden m{110}, q{011} und seltener o{11$\bar{1}$}. (100):(001)=*74°30′, ($\bar{2}$01):(001):*66°45′, (110):(100)=49°52′, (110):(001)=80°5′, (011):(100) = 78°22′, (011:(001) = 41°3′, (011):(110) = 50°49′, (11$\bar{1}$):(110) = 45°33′, (11$\bar{1}$):(1$\bar{1}\bar{1}$) = 78°14′, (11$\bar{1}$):(100) = 70°14′. Ohne deutliche Spaltbarkeit. H. Topsöe (*Kristallogr. Undersögelser over en Raekke Dobbelt-Platonitriter, Kopenhagen* 1879; *Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1879, 1; *Z. Kryst.* 4, (1880) 476). S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 36). — An feuchter und trockner Luft und bei 100° beständig. Sehr träge l. in k., zll. in sd. Wasser. Nilson.

			Nilson.	
2Tl	408	51.64	51.31	50.71
Pt	198	25.06	25.50	25.06
$4NO_2$	184	23.30		
$Tl_2Pt(NO_2)_4$	790	100.00		
Tl_2SO_4+Pt	702	88.86	88.89	88.83

D. *Thalloplatoplatinisulfid.* $2Tl_2S,2PtS,PtS_2$. — Man versetzt die kupferroten schnell ausgewaschenen Nadeln von $2Na_2S,2PtS,PtS_2$ [S. 822] mit überschüssiger verd. Tl_2SO_4-Lsg. und rührt fleißig um, wobei sich die Verb. sofort bildet, wäscht aus und trocknet scharf. — Stahlgraue matt glänzende Pseudomorphosen der Na-Verb. Bei gewöhnlicher Temp. luftbeständig. Erhitzen an der Luft liefert unter Entw. von SO_2 und starkem Zusammensintern ein Gemenge von Tl_2SO_4 und Platin. K. W. löst nichts, verd. HCl allmählich das gesamte Tl, ohne daß sich auch nur Spuren von H_2S entwickeln. R. Schneider (*Pogg.* 138, (1869) 626; *J. prakt. Chem.* [2] 2, (1870) 162).

			Schneider.	
4 Tl	816.0	50.99	50.07	50.28
3 Pt	592.2	37.02	37.18	36.14
6 S	192.0	11.99	12.33	
$Tl_4Pt_3S_6$	1600.2	100.00		

E. *Platin, Thallium und Chlor.* E′. *Thalliumplatinchloride.* a) *Thalloplatinchloride.* α) *Thalloplatochlorid. Thallochloroplatinit.* Tl_2PtCl_4. — Man vermischt w. Lsgg. von Tl_2SO_4 und den Chloroplatiniten von K, Rb, Cs oder NH_4, krist. den voluminösen kristallinischen Nd., der wie wasserhaltiges MnS aussieht, aus viel sd. W. um und trocknet bei 100°. Nilson (I, 13; II, 20; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 266). — U. Mk. feine Prismen. Nilson. Magnetisierungszahl — 0.205×10^{-6}, Atommagnetismus — 0.132×10^{-6}, beide bei 20°. St. Meyer (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] 108, (1899) 877). Swl. selbst in sd. W. Nilson.

			Nilson.	
2TlCl	479	64.04	63.99	64.53
Pt	198	26.47	26.21	25.94
2Cl	71	9.49	9.80	9.53
$2TlCl,PtCl_2$	748	100.00	100.00	100.00

β) *Thalloplatinichlorid. Thallochloroplatinat.* Tl_2PtCl_6. — Selbst aus sehr verd. Lsgg. von Thallosalzen durch H_2PtCl_6. — Blaßgelber [leicht durchs Filter gehender, Kuhlmann] Nd. L. in 15585 T. W. von 15°, in 1948 T. sd. — Gef. 49.92% Tl (ber. 49.85). W. Crookes (*J. Chem. Soc.* 17, (1864) 112; *Chem. N.* 9, (1864) 37).

b) *Thalliplatinichlorid* (?). — In Thallisalzen wird durch H_2PtCl_6 kein Nd. erzeugt. Werther; Hebberling (*Ann.* 134, (1865) 11). [Vgl. *ds. Handb.* IV, 1, 408.]

E[2]. *Thallohydroxychlorplatinate.* a) *Thallomonochlorplatinat.* $TlPt(OH)_5Cl$. — Man versetzt eine Lsg. von $BaPt(OH_5Cl,H_2O$ in Essigsäure mit überschüssiger $TlC_2H_3O_2$-Lsg., läßt absetzen, wäscht und trocknet über $CaCl_2$. — Bräunliche Flocken. A. MIOLATI mit I. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] **11**, (1902) II, 272; *Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) I, 143; *Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 261).

	Berechnet	Miolati mit Bellucci. Gefunden			
Tl	56.42		55.89	55.77	
Pt	26.92	26.72	26.61	26.66	
Cl	4.90				4.68

b) *Thallodichlorplatinat.* — Aus den Analysenergebnissen läßt sich eine einfache Formel nicht ableiten. — Man mischt konz. Lsgg. von $HPt(OH)_4Cl_2$ und Tl_2CO_3, filtriert, wäscht mit W. und A. und trocknet in der Leere. — Der Ag-Verb. sehr ähnlicher Nd.; nach dem Trocknen harte, leicht W. anziehende M. — Gef. 28.48% Tl, 41.90 u. 41.68 Pt, 14.64 u. 14.95 Cl, also Tl:Pt:Cl=2:3:6. A. MIOLATI mit U. PENDINI (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 257).

c) *Thallotetrachlorplatinat. Sauer.* $Tl_3H_5Pt_2O_4Cl_8$. — Läßt sich als $TlHPt(OH)_2Cl_4,Tl_2Pt(OH)_2Cl_4$ auffassen. — Man versetzt eine wss. Lsg. von $PtCl_4,5H_2O$ mit Thallosalz-Lsg. (Acetat mit überschüssigem $NaC_2H_3O_2$ oder Sulfat oder Nitrat), trennt den Nd. schnell und möglichst vollständig von der Fl., wäscht schnell mit wenig k. W., behandelt mit A. und Ae. und trocknet über H_2SO_4. — Chamoisgelbes Pulver. W. löst nicht, zers. bei längerer Berührung teilweise. Tl_2SO_4-Lsg. verändert bei eintägigem Digerieren auf dem Wasserbade nicht. A. MIOLATI (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1900) 460).

	Berechnet	Miolati. Gefunden			
Tl	45.21			45.26	
Pt	28.75	28.35	28.88	28.42	28.72
Cl	20.93		21.16		21.33

d) *Thallopentachlorplatinat.* $Tl_2Pt(OH)Cl_5$. — Man vermischt wss. Lsgg. der Säure und von Thalloacetat, wäscht den Nd. in der Kälte gut aus und trocknet scharf über P_2O_5. — Blaßrosa. A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] **9**, (1900) II, 99) [I]; *Gazz. chim. ital.* **30**, (1900) II, 575 [II]; *Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 218 [III]).

	Berechnet	Miolati u. Bellucci. Gefunden			
Tl	51.20			51.6	51.4
Pt	24.44		24.6	24.8	24.6
Cl	22.23	22.1			

F. *Platin, Thallium und Brom.* a) *Thalloplatinibromid. Thallobromoplatinat.* Tl_2PtBr_6. — Aus TlBr und etwas mehr als der ber. Menge H_2PtBr_6. — Gelbroter Nd., der sich erst nach tagelangem Stehen völlig zu Boden setzt und teilweise durchs Filter läuft. Praktisch unl. in W. und wss. HBr. — Gef. 18.01% Pt (ber. 17.66). C. J. OBERMAIER (*Ueber die Einw. von Co auf Hydroxylammoniumsalze u. zur Kenntnis von Pt und Au, Dissert., Erlangen* **1910**, 48).

b) *Thallotetrabromplatinat.* $Tl_2Pt(OH)_2Br_4$. — Man gibt zu wss. $PtBr_4$ Thalloacetat, wäscht völlig mit W. aus und trocknet bei gewöhnlicher Temp. im Vakuumexsikkator. — Brauner Niederschlag. MIOLATI u. BELLUCCI (I, 141; II, 582; III, 224).

	Berechnet	MioLATI u. BELLUCCI. Gefunden		
Tl	42.66	42.0	42.4	
Pt	20.36	19.7	20.1	
Br	33.42			33.2

G. *Platin, Thallium und Jod.* a) *Thallotetrajodplatinat.* $Tl_2Pt(OH)_2J_4$. — Aus alkoh. PtJ_4-Lsg. durch konz. wss. $TlC_2H_3O_2$. Gutes Waschen mit W. und Trocknen in der Leere. — Ziegelroter Nd. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] **11**, (1902) I, 11; *Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) I, 147).

	Berechnet	BELLUCCI. Gefunden		
Tl	35.68		35.41	
Pt	17.03	17.30	17.18	
J	44.35			44.45

b) *Thalloplatonitritjodid.* $Tl_2Pt(NO_2)_2J_2$. — Aus der Na-Verb. [S. 832] durch Tl_2SO_4. Abpressen. — Gelber schwerer unl. Nd. aus äußerst kleinen Kristallen. Beständig an der Luft und bei 100°. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] **10**, (1879) XVI, 11; *J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 182).

			NILSON.	
2Tl	408	42.86	42.70	42.43
Pt	198	20.80	20.95	21.04
$2NO_2$	92	9.66		
2J	254	26.68		
$Tl_2Pt(NO_2)_2J_2$	952	100.00		
Tl_2SO_4+Pt	702	73.74	73.71	73.46

H. *Platin, Thallium und Kohlenstoff.* a) *Thalloplatocyanid.* $Tl_2Pt(CN)_4$. — CARSTANJEN, der diese Verb. erhalten zu haben glaubte, hatte $Tl_2CO_3,Tl_2Pt(CN)_4$ [s. dieses] in Händen. R. J. FRISWELL u. A. J. GREENAWAY (*J. Chem. Soc.* **32**, (1877) 253; *Ber.* **10**, (1877) 1860). — 1. Man neutralisiert $H_2Pt(CN)_4$ durch TlOH. L. M. DENNIS u. M. DOAN (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 977). — 2. Man gibt das aeq. Gew. von Tl_2CO_3 zur gewogenen Menge von $H_2Pt(CN)_4$, kocht die Lsg. und läßt kristallisieren. FRISWELL u. GREENAWAY (*a. a. O.*, 252). — 3. Man zers. $BaPt(CN)_4$ durch Tl_2SO_4, filtriert und läßt kristallisieren. R. J. FRISWELL (*J. Chem. Soc.* [2] **9**, 461; *Chem. N.* **43**, 249; *Ann.* **159**, (1871) 384); FRISWELL u. GREENAWAY — Gelblichweiß. Rhombisch. Nicht dichroitisch. FRISWELL. Völlig farblose schwere seidenglänzende Kristalle. FRISWELL u. GREENAWAY. Fast farblose, gewöhnlich sehr dünne und zuweilen an den flachen Seiten unregelmäßig zusammengewachsene Platten. Nach A. C. GILL wahrscheinlich triklin, möglicherweise monoklin mit gekreuzter Dispersion; von sechsseitigem Umriß; im konvergierten polarisierten Licht erscheint eine Bisektrix fast oder völlig normal zur großen Seite der Platten; verändert zwischen gekreuzten Nikols die Farbe, ohne dunkel zu werden; starke Doppelbrechung. DENNIS u. DOAN.

	Berechnet von FRISWELL u. GREENAWAY.		DENNIS u. DOAN.		FRISWELL u. GREENAWAY. (3)		DENNIS u. DOAN.
2Tl	408	57.51	408.36	57.73			57.7
Pt	197.4	27.82	195.00	27.56	28.09		
4C	48	6.76	104.12 (4C + 4N)	14.71 (4C + 4N)	6.60	6.78	14.5 (4C + 4N)
4N	56	7.89			7.76	7.91	
$Tl_2Pt(CN)_4$	709.4	99.98	707.48	100.00			

b) *Thallokarbonat-Thalloplatocyanid.* $Tl_2CO_3,Tl_2Pt(CN)_4$. — Von CARSTANJEN für $Tl_2Pt(CN)_4$ gehalten. — 1. Man gibt zu $H_2Pt(CN)_4$-Lsg. das doppelte Aeq. Tl_2CO_3. FRISWELL u. GREENAWAY (*a. a. O.*, 251). — 2. Man fällt $K_2Pt(CN)_4$ mit $HgNO_3$, schwemmt den voluminösen blauen Nd. in W. auf, leitet H_2S ein, neutralisiert die durch vorsichtiges Eindampfen konz. $H_2Pt(CN)_6$ mit Tl_2CO_3, filtriert von den häufig abgeschiedenen gelben (meist kein Tl, sondern Pt, CN und W. in wechselnden Verhältnissen enthaltenden) Ndd. ab und läßt die Lsg. freiwillig verdunsten. CARSTANJEN (*J. prakt. Chem.* 102, (1867) 144; *Z. Chem.* 11, (1868) 69). — 3. Man läßt die h. Lsgg. von 9.36 g Tl_2CO_3 und 4.334 g $K_2Pt(CN)_4,3H_2O$ in einem bedeckten Becherglase langsam abkühlen, wobei bald vom Glase und von der Oberfläche der Fl. aus Kristalle anzuschießen beginnen. Diese werden durch sanftes Schütteln gesammelt, auf ein Filter gegeben (schwaches Waschen mit sehr k. W. nimmt ihnen den Glanz) und bei 100° getrocknet. Ein Tl_2CO_3-Kristall färbt sich beim Befeuchten mit $K_2Pt(CN)_4$-Lsg. sofort rot. — 4. Aus 4.68 g Tl_2CO_3 und 7.094 g $Tl_2Pt(CN)_4$. — 5. Aus 9.36 g Tl_2CO_3 und 4.384 g $BaPt(CN)_4$. — Dunkelrot. FRISWELL u. GREENAWAY. Blutrote Nadeln. Bei auffallendem Lichte lebhaft metallgrüner Flächenschimmer. CARSTANJEN. Klumpen und Büschel von tief bronzegrünen stark metallglänzenden, im durchfallenden Lichte karminroten Nadeln. U. Mk. rechtwinklige Prismen ohne Wrkg. auf polarisiertes Licht (zum Unterschiede von $Tl_2Pt(CN)_4$). Zufällig erhaltene Kristalle mit spitzer Endigung bestehen u. Mk. aus stufenförmig aufeinander gesetzten Würfeln mit einem einzigen kleinen Würfel oben. — Fast unl. in k. W., schwierig l. in h. zu einer farblosen Fl. Diese setzt nur bei starker Konz. wieder die Verb., sonst weiße Kristalle, wahrscheinlich ein Gemisch der Bestandteile, ab. Die Lsg. zeigt keine Absorptionsbänder. Umkristallisierbar aus h. Tl_2CO_3-Lsg., die so verd. ist, daß sie beim Erkalten nichts abscheidet. W. HNO_3 löst unter starkem Brausen und hinterläßt einen blaßroten Rückstand von $Tl_2Pt(CN)_4$. Der Rückstand liefert, nach Waschen mit w. W., aus sd. W. farblose lange Nadeln mit 6.785% C und 7.916 N (ber. 6.76 u. 7.86). KJ zers. in TlJ, $K_2Pt(CN)_4$ und K_2CO_3. — Gef. nach (1) im Mittel 69.30% Tl, 16.88 Pt, 5.20 C, 4.66 N (ber. 69.30, 16.76, 5.10, 4.76) (Tl = 204, Pt = 197.4). FRISWELL.

c) *Thalloplatinirhodanid.* $Tl_2Pt(SCN)_6$. *α) Allein.* — Man versetzt $K_2Pt(SCN)_6$ mit Tl_2SO_4, krist. aus h. W. um und trocknet bei 100°. — Dunkelrote Kristalle; gepulvert orangerot. NH_3 wird im Eudiometer unter Hellbraunfärbung ziemlich schnell aufgenommen, und zwar 9 Mol. (gef. 8.904). In der Leere bleiben gebunden 6 (gef. 6.142), im Eudiometer werden wieder aufgenommen 3 Mol. (gef. 2.917). W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 181).

β) Mit Ammoniak. — S. unter *α*).

J. *Platin, Thallium und die übrigen Metalle.* a) *Thalloplatiniwolframat.* — S. bei $9Na_2O,PtO_2,20WO_3$ [S. 886].

b) *Thalloplatinimolybdat.* — S. unter $3(NH_4)_2O,2PtO_2,8MoO_3,12H_2O$ [S. 887].

c) *Platinthalliumzink.* — Schm. Zn löst leicht Platinthallium. L. HACKSPILL (*Compt. rend.* 146, (1908) 821).

Platin und Blei.

A. *Platinblei.* a) *Das System.* — Die thermische Analyse ergibt nach Fr. Doerinckel (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 358) folgende Tempp. der primären Kristallisation:

Gew.-% Pt	0	2.5	5.0	10.0	20.0	30.0	40.0	45.0	47.5	50.0	55.0	60.0	70.0	80.0	85.0	100
At.-% Pt	0	2.7	5.3	10.6	21.0	31.3	41.4	46.5	49.0	51.5	56.5	61.4	71.2	80.9	85.8	100
t°	327	302		340	587	656	748	792				987	1192	1405	1519	1744
	A		B	C				D				E				F

Von F bis E [Kurve im Original] scheidet sich aus den Schmelzen primär wahrscheinlich Pt aus (vielleicht ist auch [unregelmäßiger Gang der Haltepunktzeiten der Horizontalen bei 913°] in unmittelbarer Nähe von Pt eine Reihe sehr platinreicher Mischkristalle vorhanden), das bei E mit der Schmelze der Zus. E unter B. einer Verb. reagiert, deren Formel auf thermischem Wege nicht ermittelt werden konnte. [Mikrographisch ist eine Legierung mit 85% (85.8 At.-%) Pt nahezu homogen. Die Horizontale von 787° erreicht bei nur wenig höherem Pt-Gehalt ihr Ende. Die bei 913° gebildete Kristallart, für die kein Haltepunkts-Maximum gef. werden konnte, enthält [vgl. K. Bornemann (*Metall.* **8**, (1911) 364; *Die binären Metalllegier.*, *Halle a. S.* **1912**, 110)] also mit einiger Wahrscheinlichkeit 90 bis 86 At.-% Pt, wenn es auch unentschieden bleibt, ob sie das bleireichste Endglied einer Mischkristallreihe oder eine Verb. ist. Letztere wäre [vgl. W. Guertler (*Metallographie. Berlin* **1912**, I, 620)] annähernd Pt_4Pb oder Pt_3Pb. Die Rk. bei 787° nähert sich möglicherweise einigermaßen dem Gleichgewichte. Bornemann.] Diese Verb. muß sich von E bis D primär ausscheiden (doch ist der thermische Effekt dabei so gering, daß ein Haltepunkt nicht beobachtet wurde, und bildet bei 787° (D) mit der Schmelze nach einer Unterkühlung von 20° bis 30° die Verb. PtPb (Maximum der Haltezeiten (175 Sek., 793°) bei 49.5% Pt, mkr. Schliffuntersuchung). Nachdem sich PtPb bis C primär abgesetzt hat, bildet es bei 356° (C) mit der Schmelze abermals eine neue Verb., die auf dem Zweige CB primär auskrist. und von deren Zus. sich nur sagen läßt, daß sie weniger als 40% Pt enthält. [Vielleicht liegt die Verb. Pt_2Pb_3 vor. Bornemann.] Auf AB scheidet sich primär Pb ab. Eine Schmelze der Zus. B (Dauer des Haltepunktes bei 289° 200 Sek.) erstarrt bei 291° und 5% Pt eutektisch. Doerinckel. Erniedrigung des Erstarrungspunktes des Bleis durch etwa 1 At.-% Pt etwa 6.4. C. T. Heycock u. F. H. Neville (*Chem. N.* **62**, (1890) 280; *J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 911). Im einzelnen (*a. a. O.*, 909):

At.-% Pt	0.148	0.299	0.436	0.6
Erniedrigung	6.42	6.5	6.38	6.3

— Die Kurve der EMKK. gegen Pt in $Pb(NO_3)_2$-Lsg. [Näheres unter b.] hat zwei Knickpunkte, die den Verbb. PtPb und $PtPb_2$ entsprechen. N. A. Puschin u. P. N. Laschtschenko (*J. russ. phys. Ges.* **41**, (1909) 23; *Z. anorg. Chem.* **62**, (1909) 35). Die Gleichgewichtszustände bei den Bestt. sind aber nicht erwiesen. Guertler. Da nach Barus [vgl. unter b)] der Temp.-Koeffizient der elektrischen Leitfähigkeit des Pt durch Zusatz von Pb nicht sehr wesentlich erniedrigt wird, läßt sich vermuten, daß die Löslichkeit von Pb in Pt-Kristallen nicht erheblich sein kann. Guertler (*a. a. O.*, 622).

b) *Von nicht angegebener Formel.* — 1. Pt wird von fl. Pb sehr leicht und reichlich aufgenommen. Nach Verss. von W. Ohl. Cl. Winkler (*Z. anal. Chem.* **13**, (1874) 373). Beide Metalle legieren sich beim Schmp. des Bleis. H. Goldschmidt (*St. u. Eisen* **31**, (1911) 1231; *Met. Chem. Engng.* **9**, (1911) 348). Schm. Pb, das in einen Pt-Tiegel gegossen wird, löst etwas Pt auf. Berzelius. Die Diffusionskonstante von Pt in Pb hat Roberts-Austen (1896) berechnet. [Näheres bei Guertler (*a. a. O.*, 150).] Pt-Spitzen von Blitzableitern, die ein geringeres spez. Gew. und leichtere Schmelzbarkeit als reines Pt hatten, enthielten 10 bis 12% Blei. S. de Luca (*Rend. Accad. Napoli* **15**, (1876) 69; *Compt. rend.* **82**, (1876) 1187). — 2. In Rotglut vereinigt sich 1 T. Platinschwamm mit 2.7 T. Blei. A. F. Gehlen (*Schw.* **20**, (1817) 353).

Das Legieren erfolgt ohne Feuererscheinung, GEHLEN; mit lebhafter [s. unter Pt Pb]. BAUER; J. MURRAY (*Edinb. phil. J.* 4, (1821) 202). Man schm. Pb auf Kohle vor dem Lötrohr, trägt Pt-Blechschnitzel in die fl. Metallkugel ein und bläst weiter bis zum Gleichmäßigwerden (leicht). So mit 90 bis 99 % Pb. Das Pb scheint nicht vollständig zerteilt zu sein. WINKLER (*a. a. O.*, 369). Man schm. Pt auf einem Kalkherde vor der Knallgasflamme und fügt Pb zu. Nach dem Abkühlen wird ausgewalzt und zu Draht gezogen. C. BARUS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 36, (1888) 433). Durch Zusammenschmelzen von chemisch reinem Pt und Pb unter Durchleiten von sauerstofffreiem N in Röhren aus schwer schmelzbarem Porzellan im Kohlenrohr-Kurzschlußofen. DOERINCKEL. — 3. Aus $PbPt(CN)_4$ [s. S. 934] bei höherer Temp. MARTIUS. — 4. Pb fällt aus verd. Pt-Lsgg. Bleiplatin. F. MYLIUS u. O. FROMM (*Ber.* 27, (1904) 630).

Die Legierung aus 1 T. Pt und 2.7 T. Pb ist leichtfl., hat die Farbe des Bi, faserigen Bruch und zerspringt unter dem Hammer bald; die aus 1 T. Pt und 2 T. Pb ist etwas spröder, GEHLEN; die aus gleichen Teilen purpurfarben, streifig, hart, spröde, von körnigem Bruche. [Aeltere Angabe.] Makroskopisch treten an Schliffen bei Legierungen mit 20 % und weniger Pt große dreiseitig (?) begrenzte Kristalle auf, die eine geringe Spaltbarkeit parallel einer Kante zu besitzen scheinen. Die bleireichen Legierungen sind sehr weich und nicht politurfähig, jedoch, besonders bei mehr Pt, bedeutend härter als Pb. Die Härte nimmt bis 30 % Pt langsam zu bis etwa zu der des Kalkspats und steigt dann bis 45 % schneller bis zu der des Flußspats, dessen Härte die Legierungen bis zu 85 % übertreffen, ohne die des Apatits zu erreichen. Die Druckfestigkeit steigt von 5 bis 30 % Pt, erreicht bei 40 % plötzlich einen viel höheren Wert und wächst mit steigendem Pt-Gehalt etwas schneller als vorher. Der Bruch ist bei 5 bis 30 % Pt außerordentlich großkristallinisch, bei 40 bis 50 % rötlich, kristallinisch, wird dann feiner, bei 60 % in der Farbe ähnlich gehärtetem Stahl, darüber unscheinbar grau. DOERINCKEL (*a. a. O.*, 363). — Elastizitätskoeffizient für eine Legierung mit 85 (6) At. Pb auf 1 At Pt von D. 11.473 (12.207) 2684 (3107.5). Elastizitätsgrenze für erstere Legierung 0.4 bis 0.6 kg/qmm; höchste bleibende Verlängerung 0.026 mm/m. Zerreißen durch 1.65 kg/qmm. G. WERTHEIM (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, (1844) 581; *Pogg. Ergänz.* 2, (1848) 79). — Schallgeschwindigkeit (Luft = 1) in einer Legierung mit 85 (6) At. Pb auf 1 At. Pt 4.560 (4.756). WERTHEIM. — Elektrische Leitfähigkeit von Pb mit 0.10 At. Pt bei 21.4° 5.18 (Ag = 100). A. MATTHIESSEN (*Pogg* 110, (1860) 221). Spez. elektrischer Widerstand bei 0° der Legierung von D°. 21.18 (21.24) 14.6 (17.0); Temp.-Koeffizient ($\times 10^3$) zwischen 0° und 100° 2.28 (2.02), zwischen 0° und 357° 2.23 (1.82). BARUS. — EMKK. in Millivolt gegen Pb in n. $Pb(NO_3)_2$:

At.-% Pt	10	20	27	32		35	37	40
EMK	2	2	3	15		222	222	220
At.-% Pt	45	48		52	55	65	73.5	100
EMK	231	210		720	650	720	730	740

Danach tritt bei den Legierungen mit weniger als 32 At.-% Pt als eine der Phasen reines Pb auf. Das dann folgende bedeutende Ansteigen der EMK. ist durch die B. von $PtPb_2$ zu erklären. Daß dabei zuerst die EMK. noch nahe der des reinen Pb ist und erst allmählich auf den endgültigen Wert steigt, liegt wohl daran, daß in der Legierung kleine Mengen von reinem Pb vorhanden sind, die sich dann unter Einw. des Elektrolyten oxydieren, sodaß als unedelste Phase das $PtPb_2$ übrig bleibt. Auf diese Verb. deuten auch die Ergebnisse der Unterss. von DOERINCKEL [s. unter a)] hin. Bei mehr als 50 % Pt zeigt die Kurve der EMKK. einen zweiten scharfen Knick, der für die Verb. PtPb charakteristisch ist. PUSCHIN u. LASCHTSCHENKO.

Die Legierung aus gleichen Teilen Pt und Pb verändert sich an der Luft. [Aeltere Angabe.] Eine wenig Pt enthaltende zers. sich bei mehrjährigem Aufbewahren an der Luft völlig in Pt und $PbCO_3$. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* **64**, (1867) 1098). Die frischen Bruchflächen, die bei Legierungen mit 5 bis 30 % Pt grau sind, laufen an der Luft schnell an (nach 5 Minuten bereits dunkelviolett, nach längerer Zeit mit einer schwarzen, ziemlich dicken Haut überzogen, am auffälligsten bei den Königen mit 10 und 20 % Pt). Diese Oxydation erfolgt auch bei dem König mit 2.5 % Pt bedeutend schneller als bei reinem Pb. Bei 40 bis 50 % Pt wirkt die Luft wenig ein, bei höherem Pt-Gehalt nicht mehr. DOERINCKEL. — Durch oxydierendes Schmelzen ist Pb nur so weit zu entfernen, bis die Schmelzbarkeit der Legierung aufhört. DEVILLE u. DEBRAY (*Compt. rend.* **48**, (1859) 731; *Ann. Chim. Phys.* [3] **56**, (1859) 485). [S. a. S. 24 u. 25.] — HNO_3 greift [unähnlich dem Verhalten gegen die Legierungen des Pt mit Na, Cu und Ag, A. VON DER ROPP (*Eine Unters. über die Oxydation des Pt durch HNO_3 usw.*, Berlin 1900, 19)] sämtliche Legierungen an, bis 50 % Pt ziemlich schnell, von da an bedeutend weniger, DOERINCKEL (*a. a. O.*, 364); gibt, wie bekannt, zum Unterschied von Rhodiumblei, einen nicht explosiven Rückstand, der nur die beiden Metalle enthält, H. DEBRAY (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1581); löst aus bleireichen Legierungen Pt teilweise unter Abscheidung von grauem. Das Pb wird nur bei mehrmaliger Behandlung mit HNO_3, namentlich bei Anwendung von konz., bis auf Spuren gel. Aus Legierungen mit p % Pb löst x % Pt:

	HNO_3 von D. 1.398				HNO_3 von D. 1.298			
p % Pb	90.20	95.03	97.41	98.60	90.46	94.94	97.48	98.64
x % Pt	7.19	7.63	22.14	21.33	9.09	9.28	16.78	17.80
Durchschnitt		14.57				13.23		

	HNO_3 von D. 1.90			
p % Pb	88.75	94.69	97.44	98.88
x % Pt	8.33	10.20	11.42	22.50
Durchschnitt		13.11		

WINKLER (*a. a. O.*, 373). Verd. HNO_3 läßt aus Legierungen mit 10 % Pt schwarzes sehr bleiarmes Platinpulver zurück. H. SENN (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 244). H_2SO_4 von 66° Bé. zers. eine Legierung mit 10 % Pt langsam und unvollständig, eine mit 2 % Pt bei 260° bis 280° plötzlich und vollständig. A. BAUER mit P. VON MERTENS (*Ber.* **8**, (1875) 212). Ueber den Angriff durch Säuren s. a. bei PtPb, über den anodischen in $PbSiFl_6$ unter $PtPb_2$.

c) *Bestimmte Verbindungen.* α) Pt_4Pb [?]. — S. unter a).

β) Pt_3Pb [?]. — S. unter a).

γ) PtPb. — S. a. unter a) und b). — Man schm. Pt mit einem kleinen Ueberschuß von Pb unter einer Boraxdecke zusammen (leicht und unter lebhafter Feuererscheinung), läßt sehr langsam in heißer Asche erkalten, zerschlägt den Tiegel und befreit (leicht) von dem kleinen Pb-Ueberschuß durch Essigsäure bei Luftzutritt. A. BAUER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **62**, (1870) 46; **63**, (1871) 333; *Ber.* **3**, (1870) 836; **4**, (1871) 449). — U. Mk. glänzende, das Licht stark reflektierende sechsstrahlige Sterne, die stets auf den Kristallen von $PtPb_2$ liegen. PUSCHIN u. LASCHTSCHENKO (*a. a. O.*, 38). Sehr schön kristallinische, vollkommen wismutähnliche, rötliche M. Leicht zerreiblich. D. 15.736 bis 15.77. Sehr spröde, leicht schmelzbar. BAUER. Nicht unzers. schmelzbar. DOERINCKEL (*a. a. O.*, 364). Sd. Mineralsäuren zers. leicht, verd. Essigsäure nicht. Zusammenschmelzen mit 1 At. Pb verändert das Aussehen wenig, Schmelzen mit Pt macht die Verb. weiß und kleiner kristallinisch. BAUER.

			Bauer.
Pt	198	48.89	48.86
Pb	207	51.11	50.97
PtPb	405	100.00	99.83

δ) Pt_2Pb_3 [?]. — S. unter a).

ε) $PtPb_2$. — S. a. unter a) und b). — Man benutzt Platinblei mit etwa 10 % Pt als Anode in saurer $PbSiFl_6$-Lsg. (mit 8.32 % Pb und 9.86 freier H_2SiFl_6). In den Schlamm gehen bei beispielsweise 18- bis 24stündiger Elektrolyse mit $D_A = 1$ Amp./qdm (I = 0.5 Amp.) glänzende Blättchen der Verb. Senn (*a. a. O.*, 242). — U. Mk. große Kristalle von prismatischem Charakter, die sehr deutlich auf dem Hintergrunde von reinem Pb auftreten, wenn man z. B. einen Schliff von 10 At.-% Pt mit verd. HNO_3 anätzt. Puschin u. Laschtschenko (*a. a. O.*, 38). — Zers. sich bei Erhöhung der Anodenpotentials und der Temp. nicht erheblich weiter. HNO_3 läßt schwarzes sehr bleiarmes Platinpulver zurück. — Gef. 32.93 % Pt, 65.30 Pb, 1.08 SiO_2, bzw. 70.45 Pb, 0.16 SiO_2, daraus unter Berücksichtigung von $PbFl_2$ das Verhältnis Pt : Pb = 1 : 1.77 bzw. 2.23. Senn.

B. *Bleiplatonitrit.* $PbPt(NO_2)_4,3H_2O$. — Man verdunstet die aus $PbCl_2$ und $Ag_2Pt(NO_2)_4$ gewonnene verd. Lsg. über H_2SO_4. Abpressen. — Gelbe fast undurchsichtige sechsseitige Prismen. L. F. Nilson (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) VII, 26 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9ª, (1877) XV, 67 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 256). Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.5471 : 1 : 1.3055. α = 92° 18'. Pseudohexagonale Prismen von m{110}, b{010}, mit c{001} als vorherrschender Endfläche, untergeordnet: o{1$\bar{1}$1}, t{1$\bar{1}$2}, selten und matt {443}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *57° 26.5', (010) : (001) = *87° 42', (110) : (001) = 88° 54', (1$\bar{1}$1) : (001) = *70° 46', (1$\bar{1}$1) : (0$\bar{1}$0) = 63° 54', (1$\bar{1}$1) : 11$\bar{1}$) = 68° 10', (1$\bar{1}$2) : (001) = 54° 21', (443) : (001) = 73° 33', (443) : (010) = 61° 52'. Sehr vollkommen spaltbar nach c. H. Topsöe (*Krystallogr. Undersögelser over en Raekke Dobbelt-Platonitriter, Kopenhagen* **1879**; *Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1879**, 1; *Z. Kryst.* **4**, (1880) 483). Die Achsenwerte sind korrigiert nach Negri (*Riv. miner.* 9 (1891) 77). Zeigt einige Winkelähnlichkeit mit der Sr- und Ba-Verb., jedoch keine Abweichung von monokliner Symmetrie. Zur besseren Vergleichung ist die Symmetrieachse zur a-Achse gemacht. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 47). Luftbeständig. Verliert das H_2O bei 100°. Wl. in Wasser. Nilson.

			Nilson.	
Pb	207	32.19	32.41	32.75
Pt	198	30.79	30.44	30.24
$4NO_2$	184	28.62		
$3H_2O$	54	8.40	7.95	8.10
$PbPt(NO_2)_4,3H_2O$	643	100.00	100.00	100.00
PbO+Pt	421	65.47	65.36	65.53

C. *Platin, Blei und Schwefel.* a) *Bleiplatoplatinisulfid.* $2PbS,2PtS,PtS_2$. — Man läßt frisch bereitetes $2Na_2S,2PtS,PtS_2$ bei möglichstem Luftabschluß mit verd. wss. $Pb(NO_3)_2$ stehen, bis sich die Kristalle gleichmäßig dunkelschwarzgrau gefärbt haben, und wäscht mit k. W. Hierbei scheint etwas $Pb(NO_3)_2$ hartnäckig zurückgehalten zu werden. — Lockere Zusammenhäufung dunkelschwarzgrauer luftbeständiger Nadeln. Verglimmt beim Erhitzen an der Luft mit schwachem Knistern unter Entw. von SO_2 und Hinterlassen eines grauen Gemenges von Pt und Bleisulfat. HCl greift selbst beim Sieden kaum an, HNO_3 löst das Pb teilweise, sd. Königswasser wirkt heftig ein, löst aber vollkommen auch nur schwierig. — Gef. 34.16 % Pb (ber. 34.58). R. Schneider (*Pogg.* **134**, (1869) 662; *J. prakt. Chem.* [2] **2**, (1870) 165).

b) *Bleiplatosulfit-Ammoniak.* $PbPt(SO_3)_2,2NH_3,H_2O$. — S. $PbSO_3$, trans-$[Pt(NH_3)_2(SO_3)]$, H_2O bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 528.

D. *Platin, Blei und Chlor.* D[1]. *Bleiplatinchloride.* a) *Bleiplatochlorid. Bleichloroplatinit.* $PbPtCl_4$. — Man fällt $Pb(NO_3)_2$ oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit K_2PtCl_4. — Hellroter amorpher, dem gefällten MnS ähnlicher Nd. K. W. entzieht kein $PbCl_2$, sd. zers. langsam. — Gef. 37.03% Pb, 36.48 Pt (ber. 37.84, 36.20). J. Lang (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **18**, (1861) 230; *J. prakt. Chem.* **86**, (1862) 126).

b) *Bleiplatinichlorid. Bleichloroplatinat.* $PbPtCl_6$, 3 *oder* $4H_2O$. — Enthält nach H. Topsöe (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1868, 144 [I]) 3 Mol., nach K. Birnbaum (*Z. Chem.* [2] **3**, (1867) 520) 4 Mol. H_2O. Auch S. M. Jörgensen (*ds. Handb., 6. Aufl.,* III, 1202) entscheidet sich für 4 Mol. H_2O auf Grund der zu hoch ausgefallenen H_2O-Best. Topsöe's, die dieser infolge eines Rechenfehlers übersah. — 1. Aus den ber. Mengen $PbCl_2$ und $PtCl_4$. P. Rohland (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 306). — 2. Man löst $PbCl_2$ in möglichst neutralem H_2PtCl_6 unter Erwärmen und engt ein, Birnbaum, läßt neben H_2SO_4 stehen. Topsöe (I). — Orangerote Würfel, Birnbaum; hellgelbe glänzende Kristalle, die sich als dicke spröde Kruste an die Gefäßwand ansetzen. Einfach brechende reguläre Würfel mit meist gekrümmten Flächen. Topsöe (I). Nach P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* 1906, I, 549). Die Einheitlichkeit des Prod. läßt sich durch seine gänzliche Unlöslichkeit in Ae. nachweisen. Rohland. D. 3.681; Mol.-Vol. 182.4. H. Topsöe (*Arch. phys. nat.* [2] **45**, (1872) 223 [III]). — Zerfließlich. Birnbaum. Luftbeständig. Topsöe (I). Verwittert neben H_2SO. Birnbaum. Verliert das gesamte H_2O bei 125°, Topsöe (I); hält bei 200° noch H_2O zurück. W. Peters (*Ber.* **42**, (1909) 4831; *Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 176). Ll. in W., Birnbaum, unter teilweiser Zers., Topsöe, in wl. $PbCl_2$ und ll. $PtCl_4$. Rohland. Ll. in Alkohol. Birnbaum.

			Topsöe (I) (Mittel).
Pb	207	30.80	30.91
Pt	198	29.46	29.17
6Cl	213	31.70	31.21
$3H_2O$	54	8.04	9.46
$PbCl_2,PtCl_4,3H_2O$	672	100.00	100.75

Ber. für 4 Mol. H_2O 10.43%. Jörgensen.

D[2]. *Bleihydroxychlorplatin-Verbindungen.* a) *Platoverbindung. Bleitrichlorplatinit.* $PbPt(OH)Cl_3$. — Man behandelt $H_2Pt(OH)Cl_3$ mit überschüssigem $Pb(C_2H_3O_2)_2$, wäscht durch Dekantieren und trocknet in der Leere. — Dunkelbrauner Nd. A. Miolati u. U. Pendini (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 266).

	Berechnet	Miolati u. Pendini. Gefunden			
Pb	39.49	39.07	39.21		
Pt	37.10	36.87	37.31		
$PbSO_4$+Pt	94.80	94.09	94.74		
Cl	20.24			20.34	20.17

b) *Platiniverbindungen.* α) *Bleimonochlorplatinat. Basisch.* $Pb(OH)_2$, $PbPt(OH)_5Cl$. — Man versetzt eine Lsg. von $BaPt(OH)_5Cl,H_2O$ in Essigsäure mit überschüssiger $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg., läßt absetzen, wäscht und trocknet über $CaCl_2$. — Flockiger bräunlicher Niederschlag. A. Miolati mit I. Bellucci (*Atti dei Linc.* [5] **11**, (1902) II, 272; *Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) I, 144; *Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 261).

	Berechnet	Miolati mit Bellucci. Gefunden		
Pb	54.23	54.11	54.02	
Pt	25.53	25.70	25.86	
$PbSO_4$+Pt	104.93	104.73	104.96	
Cl	4.65			4.18

β) *Bleidichlorplatinat.* $PbPt(OH)_4Cl_2$. — Beim Mischen der Lsgg. von $H_2Pt(OH)_4Cl_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$ bildet sich ein flockiger rotgelber Nd., der beim Stehen am mäßig w. Ort sich gut absetzt, gewaschen und getrocknet wird. MIOLATI mit PENDINI (*a. a. O.*, 256).

	Berechnet	MIOLATI mit PENDINI. Gefunden				
Pb	38.26	37.59		37.87		
Pt	36.03	36.60		36.37		
$PbSO_4$+Pt	92.07	91.94	91.82	92.26		
Cl	13.11				12.72	12.80

γ) *Bleitetrachlorplatinate.* γ[1]) *Normal.* *Von nicht konstanter Zusammensetzung.* $PbPt(OH)_2Cl_4$ (?). — Man fällt die Lsg. von $PtCl_4,5H_2O$ mit einem Pb-Salz, wobei die Fl., da die Fällung nicht quantitativ ist, stets stark gelbbraun gefärbt bleibt, oder (auch nicht besser) mit einem Gemenge von Blei- und Natriumacetat, wäscht den Nd. mit k. W., bis es fast farblos durchgeht, spült mit A. und trocknet über H_2SO_4 in der Leere. — Die angegebenen Analysen sind die am besten stimmenden. MIOLATI.

	Berechnet	MIOLATI. Gefunden	
Pb	35.8	35.6	36.0
Pt	33.7	36.7	35.6
Cl	24.5	21.9	

γ[2]) *Basisch.* $Pb(OH)_2,PbPt(OH)_2Cl_4$. — Man fällt eine Lsg. von $PtCl_4,5H_2O$ in konz. A. mit alkoh. k. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg., filtriert, wäscht mit A., bis die Wasch-Fl. kein Pb mehr enthält und trocknet in der Leere über H_2SO_4. — Bräunlichgelbes Pulver. A. MIOLATI (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1900) 462).

	Berechnet	MIOLATI. Gefunden	
Pb	50.56	50.44	50.21
Pt	23.80	23.56	23.91
Cl	17.32	17.31	

δ) *Bleipentachlorplatinat. Basisch.* $Pb(OH)_2,PbPt(OH)Cl_5$. — Man mischt die k. Lsgg. von $H_2Pt(OH)Cl_5$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$, wäscht den Nd. (seine Abscheidung wird durch A. begünstigt) und trocknet. — Gelbliches Pulver. A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] **9**, (1900) II, 100 [I]; *Gazz. chim. ital.* **30**, (1900) II, 576 [II]; *Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 218 [III]).

	Berechnet	MIOLATI u. BELLUCCI. Gefunden				
Pb	49.4		49.5	49.7		
Pt	23.3		22.9	23.1		
$PbSO_4$+Pt	95.7	95.9	95.4	95.8		
Cl	21.2				20.9	21.0

D[3]. *Bleiplatochlorid-Ammoniak.* $PbPtCl_4,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4]PbCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 441.

E. *Platin, Blei und Brom.* E[1]. *Bleiplatinibromid. Bleibromoplatinat.* $PbPtBr_6$. — Krist. schwierig in dunkelbraunen Krusten, die beim Auflösen in viel h. W. sich teilweise zers. in weißes $PbBr_2$ und ein beim Verdampfen zurückbleibendes braunes amorphes Gummi. Als Pulver gelbbraun. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1869**, 139 [II]). D. 6.025; Mol.-Vol. 146.8. TOPSÖE (III). Verändert sich selbst bei 120° nicht an der Luft. Ll. in W. mit sehr kräftig rotgelber Farbe. TOPSÖE (II).

			Topsöe (II) (Mittel).
Pb	207	23.39	24.02
Pt	198	22.37	21.65
6Br	480	54.24	54.23
$PbPtBr_6$	885	100.00	99.90

E². *Bleitetrabromplatinat. Basisch.* $Pb(OH)_2,PbPt(OH)_2Br_4$. — Man fällt wss. $PtBr_4$ mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und trocknet. — Dunkelbraunes Pulver. Miolati u. Bellucci (I, 142; II, 583; III, 224).

	Berechnet	Miolati u. Bellucci. Gefunden		
Pb	41.53	41.5	41.5	
Pt	19.55	19.1	19.4	
$PbSO_4+Pt$*)	80.35	79.9	80.1	
Br	32.09			31.8

*) Im Original steht irrtümlicherweise $Pb+PtSO_4$.

F. *Platin, Blei und Jod.* F¹. *Bleitetrajodplatinat. Basisch.* $Pb(OH)_2$, $PbPt(OH)_2J_4$. — Aus alkoh. PtJ_4-Lsg. durch konz. wss. $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Gutes Waschen mit W. und Trocknen über H_2SO_4 in der Leere. — Grauroter Nd. I. Bellucci (*Atti dei Linc.* [5] **11**, (1902) I, 10; *Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) I, 146).

	Berechnet	Bellucci. Gefunden			
Pb	34.95			34.63	
Pt	16.45			16.81	
$PbSO_4+Pt$	67.63	67.20	67.04	67.52	
J	42.85				42.97

F². *Bleiplatonitritjodid. Basisch.* $Pb(OH)_2,PbPt(NO_2)_2J_2$. — Aus $BaPt(NO_2)_2J_2$ und $Pb(NO_3)_2$. Abpressen. — Gelber, u. Mk. undeutlich kristallinischer Nd. Beständig an der Luft und bei 100°. Völlig unl. in Wasser. L. F. Nilson (*Nova Acta Upsal.* [3] **10**, (1879) XVI, 18; *J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 188).

	Berechnet		Nilson. Gefunden	
Pb	414	41.73	42.44	42.53
Pt	198	19.26	19.07	19.22
$2PbSO_4+Pt$	804		81.21	81.48

G. *Bleiphosphite-Platochlorid.* a) *Basisch.* $2PbO,Pb_3(PO_3)_2,2PtCl_2,4H_2O$. — S. $[Pt_2\{P_2(O_2Pb)_3\}Cl_4],2PbO,4H_2O$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 645.

b) *Normal.* $Pb_3(PO_3)_2,2PtCl_2,5H_2O$. — S. $[Pt_2\{P_2(O_2Pb)_3\}Cl_4]$ auf S. 645.

H. *Platin, Blei und Kohlenstoff.* a) *Bleiplatooxalat.* $PbPt(C_2O_4)_2,3H_2O$. α) *Dunkle Modifikation.* — Aus dunklem $Na_2Pt(C_2O_4)_2$, $4H_2O$ und $Pb(NO_3)_2$. — Brauner flockiger Nd. Bei 110° unter Verlust von 2½ Mol. H_2O (gef. 7.37%, ber. 7.12) grün. H. G. Söderbaum (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **42**, (1885) X, 35).

β) *Helle Modifikation.* — Aus hellem $Na_2Pt(C_2O_4),5H_2O$ und $Pb(NO_3)_2$. — Mennigeroter kristallinischer Nd. Verliert bei 110° 2 Mol. H_2O (gef. 6.15%). Söderbaum (*a. a. O.*, 36).

α)	Berechnet	Söderbaum. Gefunden
Pb	32.75	32.42
Pt	30.85	30.92

β)	Berechnet	Söderbaum. Gefunden
Pb	32.75	32.77
Pt	30.85	30.87

b) *Bleiplatincyanide.* b[1]) *Bleiplatocyanide.* α) $PbPt(CN)_4$. — $K_2Pt(CN)_4$ gibt mit Bleisalzen keinen Nd., GMELIN; trübt verd. Lsgg. kaum. MARTIUS. — Man versetzt eine siedend gesättigte Lsg. von $K_2Pt(CN)_4$ mit einer gleichfalls h. gesättigten Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$, läßt erkalten und trocknet. — Gelblich weißes, bläulich schimmerndes Pulver aus kleinen Kristallen. Erwärmen färbt zunächst gelblich, dann weiß und entwickelt bei höherer Temp. CN unter Zurücklassung von Pb und Platinblei. HNO_3 verwandelt in b[2]). — Gef. 39.92 % Pb, 38.91 Pt (ber. 40.79, 38.82). C. A. MARTIUS (*Über die Cyanverbb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen* **1860**, 55; *Ann.* **117**, 377).

β) $Pb_6Pt_5(CN)_{22}$[?]. — [Wohl dieselbe Verb. wie α).] — Aus der K-Verb. und $Pb(C_2H_3O_2)_2$. — Gelblichweißer Nd. Etwas l. in sd. W. Die Lsg. hinterläßt nach dem Verdampfen eine rotgelbe Masse. B. QUADRAT (*Ann.* **63**, (1847) 182).

b[2]) *Bleiplatoplatinicyanid.* $Pb(CN)_2,Pt(CN)_3,2^1/_2H_2O$. — Man versetzt ein Gemisch konz. sd. Lsgg. von $K_2Pt(CN)_4$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$ allmählich mit 1 T. HNO_3 der D. 1.2, läßt erkalten und krist. um. — Hellmennigrote lange Nadeln mit blauer Oberflächenfarbe. Wird bei 40° unter Verlust von $^1/_2$ Mol. H_2O zinnoberrot, bei 60° kirschrot mit grünem metallischem Flächenschiller, bei höherer Temp. fleischrot, bei 200° rötlichweiß und wasserfrei. Alkalihydroxyde und -karbonate verwandeln unter Abscheidung von Pb-Verb. in Alkaliplatocyanide $R_2Pt(CN)_4$. Bei längerer Einw. von HNO_3 entsteht ein dunkelblaues nicht näher untersuchtes Pulver. MARTIUS (*a. a. O.*, 69; 378).

c) *Bleiplatinrhodanide.* c[1]) *Bleiplatorhodanide* [?]. — $K_2Pt(SCN)_4$ gibt in $Pb(NO_3)_2$ keinen, in basischem Bleiacetat einen gelben Nd., ll. in Essigsäure. G. B. BUCKTON (*Chem. Soc. Quart. J.* 7, (1854) 22 [I]; *J. prakt. Chem.* **64**, (1855) 71 [II]).

c[2]) *Bleiplatinirhodanide.* α) *Normal.* $PbPt(SCN)_6$. — Man gibt $Pb(C_2H_3O_2)_2$ zu konz. wss. $K_2Pt(SCN)_6$ und wäscht mit W. — Goldfarbige sechsseitige Blättchen. Wl. in k. W.; ll. in A. Umkristallisieren zers. BUCKTON (I; II, 68). Kochen mit W. zers. A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Gazz. chim. ital.* **30**, (1900) II, 591).

β) *Basisch.* $PbO,PbPt(SCN)_6$. — Aus der Lsg. von $K_2Pt(SCN)_6$ durch basisches Bleiacetat. — Glänzend rot. Unl. in W. und A. L. in verd. HNO_3 und Essigsäure. — Gef. 43.46 % Pb (ber. 43.36). BUCKTON (I; II, 69).

d) *Bleiplatinibromidcyanid.* $PbPtBr_2(CN)_4,2H_2O$. — *Bzw. Bromplatinidcyanblei.* $Pb(CN)_4,PtBr_2,2H_2O$. — Aus $H_2PtBr_2(CN)_4$ und $PbCO_3$. Neben der Verb. in geringer Menge weißgelbe kleinere glänzende, schwerer l. Kristalle von unbekannter Zus. — Rote deutlich ausgebildete schiefe Kristalle. N. O. HOLST (*Lunds Årsskr.* [II] **10**, (1873) VI, 36). Monokline Kombinationen. a : b : c = 1.1355 : 1 : x. β = 46° 37.5'. b {010}, m {110}, c {001}. Rotgelbe säulenförmige Kombinationen von Pinakoid mit Prisma, gewöhnlich nach dem Flächenpaar (010) flach gedrückt. Die Endflächen fehlen häufig, die vorhandenen sind klein und undeutlich. (110) : ($\bar{1}$10) = *79° 4', (110) : (010) = *50° 25', (001) : (010) = 89° 59', (110) : (001) = *58° 1', (110) : (00$\bar{1}$) = *121° 56.5'. H. TOPSÖE (bei HOLST; *Ber. Wien. Akad.* [II] **73**, (1876) 92). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 549). Das Pulver der wasserhaltigen Verb. ist gelb, das der wasserfreien rötlich. Verliert selbst beim Erhitzen auf 230° kein Br, wohl aber CN. Zll. im Vergleich mit den entsprechenden Salzen der andern Schwermetalle. HOLST.

	Berechnet	Holst. Gefunden	
Pb	29.40	29.86	
Pt	27.98	27.93	
Br	22.73	22.68	
H_2O	5.12		5.22

J. *Platinbleithallium.* — Schm. Pb löst leicht Platinthallium. L. Hackspill (*Compt. rend.* **146**, (1908) 821).

Platin und Eisen.

A. *Platineisen.* a) *Das System.* — Die thermische Analyse ergibt (p = % Pt, t_1° bzw. t_2° = Temp. des Beginns bzw. Endes der Kristallisation, t_3°, t_4° und t_5° = Temp. der Umwandlung von γ- in β-, von β- in α- und von γ- in α-Fe, t_6° = Umwandlungsintervall, t_7° = Temp. der Wiederkehr des Magnetismus beim Abkühlen):

p	t_1°	t_2°	t_1°—t_2°	t_3°	t_4°	t_5°	t_6°	t_7°
0	1527			826	746			800
2.5	1525			824	749			
5	1522			819	778	764		765
10	1507					etwa 700		685
20	1500					etwa 640		630
30	1524					512		497
40	1527	1512	15			289 bis 243		270 bis 230
50	1541	1516	25					120 bis 105
60	1546	1511	35					200 bis 180
70	1559	1512	47				989 bis 959	370 bis 360
80	1604	1536	68				1271	
90	1656	1566	90				1347 bis 1327	
100	1760							

Pt und Fe bilden also bei höheren Tempp. eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Bei tieferen Tempp. treten Umwandlungen ein, durch welche diese Reihe in zwei weitere Reihen von Mischkristallen zerfällt, deren eine von 0 bis etwa 50 % Pt, die andere von 60 bis 100 % Pt reicht. Der obere Umwandlungspunkt des Fe wird durch Pt erniedrigt, der untere erhöht. Dadurch verschwindet schon von etwa 10 % Pt an die feste Lsg. des β-Eisens, und die festen Lsgg. der γ-Form wandeln sich in solche der magnetierbaren α-Form um (in den Legierungen mit 10 % Pt bei etwa 700°, in denen mit 40 % bei 289° bis 243°). [Ueber die mkr. Unters. der Schliffe s. das Original.] E. Isaac u. G. Tammann (*Z. anorg. Chem.* 55, (1907) 65, 71). [Vgl. a. W. Guertler (*Metallographie, Berlin* **1912**, I, 105).] Aus den Bestt. der Temp.-Koeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit von Barus [s. unter c)] läßt sich schließen, daß die Legierungen mit etwa 4, 5, 6, 8, 13 und 14 % Fe aus festen Lsgg. von Fe in Pt bestehen. Guertler (*a. a. O.*, 107).

b) *Natürliches.* — S. a. S. 16. — Natürliches Platineisen mit 14 bis 19 % Fe, wie es Breithaupt angibt, ist nicht bekannt. Der Höchstgehalt beträgt 13 %. H. Sainte-Claire Deville (*Compt. rend.* **80**, (1875) 589). Berzelius, Osann, von Muchin u. a. haben bis zu 19 % nachgewiesen. H. Debray (*Compt. rend.* **80**, (1875) 711). — Magnetisches Platin aus Nischne-Tagilsk (Ural) enthält 81.02 % Pt, 8.18 Fe und 3.13 Chromeisen (neben 3.33 Os-Ir und andern in Königswasser unl. Platinmetallen, 3.14 Cu, 0.75 Ni, 0.13 SiO_2). Summe 99.68. Terreil (*Compt. rend.* **82**, (1876) 1116). — Platineisen nimmt durch den Erdmagnetismus polaren Zustand an. Nur die an Fe reicheren Prodd. sind magnetisch. [S. a. die künstlichen Prodd.]. Daubrée (*Compt. rend.* **80**, (1875) 526). Der Magnetismus des natürlichen Pt wird sehr oft durch Eisenkörner veranlaßt, die sich beim Behandeln mit HNO_3 lösen. H. Sainte-Claire Deville u. H. Debray (*Compt. rend.* **89**, (1879) 591).

c) *Einzelangaben über die künstlichen Legierungen.* — S. a. unter F. — 1. Gleiche Gew.-T. Fe und Pt liefern vor dem Knallgasgebläse unter lebhaftem Funkensprühen ein glänzendes, sehr dehnbares und hartes, kaum

von der Feile angreifbares Gemisch. Gleiche Vol. beider Metalle geben ein sprödes Korn. CLARKE (*Gilb.* **62**, (1819) 360). Die Vereinigung erfolgt nicht im gewöhnlichen Feuer. LEWIS; A. F. GEHLEN (*Schw.* **20**, (1817) 353). [S. a. *J. Franklin Inst.* **1**, (1826) 316.] Wahrscheinlich verbinden sich Pt und Fe, ähnlich wie es für Ir und Fe nachgewiesen ist, schon bei sehr niedriger Temp. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. Man schm. Pt und Fe zu je 20 g in Porzellanröhren (bei 0 bis 50 % Pt) oder zu je 30 g in Magnesiaröhren (bei 50 bis 90 % Pt) in einer N-Atm. zusammen, wobei die Fe-Stücke zuerst schm. und die Pt-Stücke sich dann in der Schmelze auffallend schnell lösen, unter schneller Steigerung der Temp. um etwa 50°. Selten wurde das Herausschleudern von Funken beobachtet. ISAAC u. TAMMANN (*a. a. O.*, 63). Darst. nach BARUS wie bei Platinblei [S. 928]. — 2. Man erhitzt Pt mit 10 T. Pyrit und 1 T. Borax lange auf hohe Temp. und behandelt nacheinander mit HNO_3, konz. KOH und HFl. Die kristallinische M. enthält etwas über 11 % Fe, wie gewisse natürliche Legierungen. Bei zu kurzem und zu schwachem Erhitzen bleibt [S. 269] PtS, das durch Königswasser nicht angegriffen wird, beigemengt. DEVILLE u. DEBRAY. — 3. Fe fällt aus verd. Pt-Lsgg. Eisenplatin. F. MYLIUS u. O. FROMM (*Ber.* **27**, (1894) 630).

Die Struktur ist der eines natürlichen Platineisens (mit 88.4 % Pt und Ir, 9.4 Fe, 2.5 anderen Platinmetallen nebst Gangart) sehr ähnlich. ISAAC u. TAMMANN (*a. a. O.*, 70). Der Bruch einer Legierung mit 1 % Pt weicht nicht wesentlich von dem des Fe ab; nur ist das Korn etwas feiner, etwa wie das von Stahl mit ungefähr 0.3 % C. D. bei 0.82 % Pt (und 0.08 % C) 7.861. G. H. BILLINGS (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **5**, (1876/77) 451). Von 40 % Pt an ist die Härte sehr groß, der König mit 50 % Pt ist der sprödeste und von grobkristallinischem Bruch. Bei noch größerem Pt-Gehalt nimmt die Sprödigkeit wieder ab. In den Legierungen mit 50 bis 90 % Pt finden sich oft Hohlräume, in denen kleine Kriställchen sitzen. Die Härte nimmt zuerst von 4.5 beim reinen Fe ab, sinkt bis etwas unter 4 bei 5 % Pt, ist bei 10 % Pt wieder 4.5, steigt bis 40 % Pt bis auf 6 und behält diesen Wert bis 90 % Pt. ISAAC u. TAMMANN (*a. a. O.*, 69). Pt macht Fe hart, aber weniger als dieselbe Menge C; verhindert seine Bearbeitbarkeit bei so hoher Temp. wie Fe oder Fe mit demselben Gehalt an C. Beim Walzen in Rotglut zerbricht eine Legierung mit 0.82 % Pt und 0.08 % C. BILLINGS. — Der niedrigste Schmp., 1500°, kommt der Legierung mit 7 At.-% Pt zu. E. JÄNECKE (*Z. physik. Chem.* **67**, (1909) 672). — Optisches über eine Legierung aus 40 T. Fe und 20 T. Pt bei W. WIEN (*Wied. Ann.* **35**, (1888) 59). Die Farbe der Legierungen wird mit steigendem Gehalt an Pt heller. ISAAC u. TAMMANN. — Durch Schmelzen von 16.87 % Fe mit 83.05 Pt erhält man einen stark magnetpolaren Stab (D. 15.70), während ebenso erhaltene Legierungen mit 99.75 und 50 Fe zwar magnetisch, aber nicht polar sind. DAUBRÉE. Der Magnetismus der Legierung mit 11 % Fe ist so schwach, daß er erst durch einen mächtigen Elektromagneten zutage tritt. Die von DAUBRÉE (*Études synth. de Géologie expér.* I, 119) beschriebenen Legierungen mit 17 und 20 % Fe sind wahre Magnete. DEVILLE u. DEBRAY. Polarer Magnetismus kommt keiner Legierung zu. Die Legierungen mit 20 bis 0 % Fe sind nur sehr schwach magnetisch. Der Verlust der Magnetisierbarkeit tritt beim Erhitzen bei höherer Temp. ein als sein Wiederkehren beim Abkühlen. ISAAC u. TAMMANN (*a. a. O.*, 67). — Spez. elektrischer Widerstand bei 0° (s_0) und seine Temp.-Koeffizienten (α) von Legierungen verschiedener D. nach C. BARUS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **36**, (1888) 434):

D°.	20.63	20.33	19.59	19.75	20.89
s_0	36.3	41.8	59.9	62.5	28.8
$10^5 \times \alpha_0^{100}$	0.74	0.66	0.37	0.44	1.12
$10^3 \times \alpha_0^{357}$	0.74	0.64	0.36	0.39	0.98

Zusatz von Pt wirkt schon bei 1 % günstig auf die Beständigkeit des Fe gegen HNO_3 ein. PH. MONNARTZ (*Metall.* 8, 193; *C.-B.* **1911** I, 1801). Gewöhnliche HNO_3 greift eine Legierung mit 99 % Fe nicht an. C. F. SCHÖNBEIN (*Pogg.* **43**, (1838) 17). L. in Königswasser. — Löst man gleiche Mengen Fe und Pt in Königswasser, verjagt durch Verdampfen die überschüssige Säure, fällt mit NH_3 und reduziert den gewaschenen Nd. in H bei schwacher Rotglut, so erhält man ein Gemisch aus Fe und Pt, das sich an der Luft schnell entzündet. Bringt man dieses bei abgehaltener Luft, sodaß keine Entzündung eintritt, in HCl, die einen Teil des Fe unter H-Entw. löst, und wäscht mit W., so hinterbleibt ein schwarzes schweres Pulver, das 80.1 % Pt auf 19.9 Fe (durch sd. HNO_3 auszuziehen), nebst einer Spur Feuchtigkeit, aber keinen H enthält. Dieses entflammt sich an der Luft noch lange vor dem Glühen, manchmal unter Funkensprühen; bisweilen pflanzt sich die an der heißeren Stelle eingeleitete Entzündung allmählich durch die M. fort, wie beim Zunder, mit rotem Lichte; nach dem Verbrennen hat das Pulver um 1 % zugenommen. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* **53**, (1833) 441).

B. *Ferroplatonitrit. Basisch.* $Fe_2Pt_6O_3(NO_2)_{12},30H_2O$. — Verdampft man das Filtrat des Gemisches von $BaPt(NO_2)_4$ und $FeSO_4$ in der Leere über H_2SO_4, so erhält man einen dunkelroten Sirup, in dem die Verb. enthalten ist. — Man verdampft eine Lsg. aeq. Mengen $FeCl_3$ und $Ag_2Pt(NO_2)_4$ auf dem Wasserbade. Abpressen. — Den Verbb. des Be und Cr [S. 870 u. 880] in der Form sehr ähnliche Kristalle. Verliert bei 100° 24 Mol. H_2O (gef. 17.81 %, ber. 17.70). Zwl in k., sll. in w. Wasser. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) VII, 29 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9ª, (1877) XV, 72 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 261, 268).

	Berechnet		NILSON. Gefunden	
2Fe	112	4.59	4.34	
6Pt	1188	48.69	49.18	
Fe_2O_3+6Pt	1348	55.25	55.37	
12N	168	6.89		6.94

C. *Ferroplatoplatinisulfid.* $2FeS,2PtS,PtS_2$ (?). — Aus frisch bereitetem $2Na_2S,2PtS,PtS_2$ durch Fe¨-Lsg. jedenfalls wie die Tl-Verb. R. SCHNEIDER (*Pogg.* **138**, (1869) 663; *J. prakt. Chem.* [2] 2, (1870) 167).

D. *Eisenplatinchloride.* D¹. *Allein.* a) *Ferroplatinchloride.* α) *Ferroplatochlorid. Ferrochloroplatinit.* $FePtCl_4,7H_2O$. — Aus dem Filtrate von $BaPtCl_4$ und $FeSO_4$. — Dunkelrote schiefe Prismen. Gibt bei 100° 5 Mol. H_2O (gef. 17.60, 17.69, 17.93 u. 17.63 %, ber. 17.24) ab. An der Luft ziemlich bald zerfließlich. NILSON (I, 15; II, 33; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 278 [III]).

	Berechnet		NILSON. Gefunden			
Fe	56	10.73	10.61	10.37		
Pt	198	37.93	37.41	37.67		
½Fe_2O_3+Pt	278	53.26	52.56	52.48	52.61	52.53

β) *Ferroplatinichlorid. Ferrochloroplatinat.* $FePtCl_6,6H_2O$. — Darst. wie bei $MgPtCl_6,6H_2O$ [S. 864]. Das Abdampfen erfolgt am besten unter der Glocke neben H_2SO_4. VON BONSDORFF (*Pogg.* **17**, (1829) 250; **19**, (1830) 337). — Dunkelgelbe, VON BONSDORFF, braungelbe, H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1868**, 149, 150 [I]; *Arch. phys. nat.* [2] **35**, (1869) 58) Kristalle. Trigonal. α = 112° 14' (a : c = 1 : 0.5144). Meist Prismen a{10$\bar{1}$} mit r{100}. (100) : (010) = *52° 30'. TOPSÖE. S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig **1906**, I, 563). D. 2.714;

Mol.-Vol. 211.3. H. TOPSÖE (*Arch. phys. nat.* [2] 45, (1872) 223 [III]). Leicht zerfließlich. TOPSÖE (I). Bedeckt sich an der Luft mit einem rotbraunen Pulver, das auch die wss. Lsg. an der Luft absetzt. — Gef. 21.32 % $FeCl_2$, 60.45 $PtCl_4$ (ber. 22.08, 59.12). VON BONSDORFF.

b) *Ferriplatinchloride.* α) *Ferriplatochlorid. Ferrichloroplatinit* (?). — Konnte aus $FeCl_3$ und H_2PtCl_4 nicht erhalten werden. NILSON (I, 16; II, 33; III, 282).

β) *Ferriplatinichlorid. Ferrichloroplatinat.* $FePtCl_7,10^1/_2H_2O$. — Man trocknet eine Mischung von ungefähr 2 Mol. $H_2PtCl_6,6H_2O$ und 1 Mol. wasserhaltigem $FeCl_3$ im Wasserbade ein, nimmt den kristallinischen Rückstand mit W. auf, verdunstet über H_2SO_4 und trocknet zwischen Löschpapier. — Gelbrote glänzende schief vierseitige große Prismen. Gibt bei 100° 5 Mol. H_2O (gef. 13.46 u. 13.08 %, ber. 13.01) ab. An der Luft ziemlich schnell zerfließlich. NILSON (I, 4; II, 3; III, 179).

	Berechnet		NILSON. Gefunden	
2Fe	112	8.10	8.42	7.73
2Pt	396	28.63	28.28	29.46
Fe_2O_3+2Pt	556	40.20	40.31	40.52

D². *Mit Stickstoff.* — $Fe^{\cdot\cdot}$-Salze scheinen ohne Einw. auf $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ [S. 438] zu sein. — $FeCl_3$ bildet damit kein Doppelsalz, sondern verwandelt es in $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ [S. 669] (gef. 48.46 % Cl, ber. 48.41), wobei, bei überschüssigem $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, das $FeCl_3$ quantitativ zu $FeCl_2$ reduziert wird. BUCKTON. — Gießt man eine Lsg. von $PtCl_4$ und $FeCl_3$ in überschüssige NH_4Cl-Lsg. (α) oder fällt die erstere durch allmähliches Zufügen der letzteren (β), so erhält man einen schwach bräunlichen eisenhaltigen Nd. von $(NH_4)_2PtCl_6$ und eine (α) gelbe oder bräunlich gelbe, gleichzeitig Pt und Fe enthaltende, oder (β) eine fast farblose Mutterlauge, die fast kein Pt und Fe enthält, wenn nur verhältnismäßig sehr wenig Fe vorhanden war. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. J. S. STAS (*Procès verb. des séances de 1877 du comité intern. des poids et mesures, Paris* 1878, 160).

E. *Platin, Eisen und Jod.* E¹. *Ferroplatinijodid. Ferrojodoplatinat.* a) *Ohne Formelangabe.* — Die blutrote Lsg. des PtJ_4 in FeJ_2 hinterläßt beim Verdunsten in der Leere eine amorphe zerfließliche M. Die wss. Lsg. setzt an der Luft $Fe(OH)_3$ ab und verwandelt sich in eine carmoisinrote Lsg. von PtJ_4 in FeJ_3. LASSAIGNE.

b) $FePtJ_6,9H_2O$. — Aus H_2PtCl_6 und überschüssigem PtJ_2 durch Verdunsten neben H_2SO_4. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1869, 92 [II]; *Arch. phys. nat.* [2] 38, (1870) 297). — Ganz ähnlich der Co-Verb. Trigonal. α = 72° 11′. (a : c = 1 : 1.8675.) r{100}, d{110}, a{10$\bar{1}$}, c{001}. (100):(010) = *103° 33′, (100):(111) = 65° 7′, (110):(111) = 47° 9′. TOPSÖE (II). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 566). D. etwa 3.455; Mol.-Vol. 340.8. TOPSÖE (III). Ueberzieht sich an der Luft mit einer Schicht $Fe(OH)_3$. Etwas zerfließlich. TOPSÖE (II).

E². *Eisenplatonitritjodide.* a) *Ferroplatonitritjodid.* $FePt(NO_2)_2J_2,8H_2O$. — Man zers. $BaPt(NO_2)_2J_2$ mit $FeSO_4$, filtriert nach einiger Zeit von $BaSO_4$ ab, verdunstet in der Leere über H_2SO_4 und preßt ab. — Gelbe kleine vierseitige Säulen. An der Luft recht gut haltbar; erst nach längerer Zeit etwas zers. Bei 100° zers. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] 10, (1879) XVI, 23 [IV]; *J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 192 [V]).

				NILSON.	
Fe	56	7.53	6.64	6.91	
Pt	198	26.61	26.98	26.54	
$2NO_2$	92	12.37			
2J	254	34.14			33.42
$8H_2O$	144	19.35			
$FePt(NO_2)_2J_2,8H_2O$	744	100.00			
$^1/_2Fe_2O_3$+Pt	278	37.37	36.47	36.42	

b) *Ferriplatonitritjodid.* $Fe_2Pt_3(NO_2)_6J_6.6H_2O$. — Man dampft die bei gewöhnlicher Temp. aus aeq. Mengen $Fe_2(SO_4)_3$ und $BaPt(NO_2)_2J_2$ erhaltene Lsg. in der Leere zur Sirupdicke ein und preßt zwischen Fließpapier. — Gelblich grüne äußerst feine Nadeln. Riecht nach J. Gibt bei 100° H_2O, J und N_2O_3 ab. L. in W. gelb. NILSON (IV, 30; V, 199).

	Berechnet		NILSON. Gefunden	
2Fe	112	6.05	5.97	6.31
3Pt	594	32.07	32.98	32.46
Fe_2O_3+3Pt	754	40.71	41.50	41.63

F. *Platin, Eisen und Kohlenstoff.* F[1]. *Eisenplatinkarbide.* a) *Platin und Stahl.* α) *Allgemeines.* — In der A.-Flamme nicht zu erhalten. J. MURRAY (*Edinb. phil. J.* 4, (1821) 203). — Stahl gewinnt für feine schneidende Instrumente durch $^1/_2$ % Platin. H. BUSH (*Centralztg. Opt. Mech.* 2, (1881) 30; *Dingl.* 240, (1881) 216). — Spez. elektrischer Widerstand einer Legierung von D°. 19.58 (19.95) 60.2 (49.2); Temp.-Koeffizient (× 10^3) bei 0° bis 100° 0.44 (0.77), bei 0° bis 357° 0.39 (0.64). BARUS. — Mit wenig Pt legierter Stahl löst sich viel schneller in verd. H_2SO_4 als reiner. Diese schnellere Löslichkeit wird schon durch $^1/_{400}$ T. Pt hervorgebracht und ist am stärksten bei $^1/_{200}$ und $^1/_{100}$ T. Pt. Bei $^1/_{40}$ T. Pt nimmt sie bedeutend ab. Mit $^1/_2$ T. Pt legierter Stahl löst sich nicht schneller als reiner. Dasselbe Verhalten zeigen diese Legierungen gegen andere verd. Säuren. [S. a. unter β[1]) und β[6]).] J. STODART u. M. FARADAY (*Phil. Trans.* 112, (1822) 253; *Ann. Chim. Phys.* 15, (1820) 157; 21, (1822) 62; *Phil. Mag.* [3] 56, (1820) 26; 60, (1822) 363; *Gilb.* 66, (1820) 26; 72, (1822) 225). Der beim Lösen von platinhaltigem Stahl in HNO_3 bleibende Rückstand, der verpufft und dabei ein N enthaltendes Prod. entwickelt, entspricht wohl den Rückständen, die Platinzinn bei der Behandlung mit HCl hinterläßt [S. 913]. H. DEBRAY (*Compt. rend.* 104, (1887) 1582). Die freiwillige Verbrennbarkeit ist nicht an die Ggw. von Pt gebunden. Pt wirkt für die Beschleunigung des Lösens des Fe wie bei Abwesenheit von Pt eine äußere elektrische Stromquelle. OSMOND u. WERTH (*Compt. rend.* 104, (1887) 1801).

β) *Einzelne Legierungen.* β[1]) 9 T. Pt auf 2 T. Stahl: Vollkommene Legierung der D. 15.88. Wird an der Luft nicht matt. Verd. H_2SO_4 greift nicht an. — β[2]) 1 T. Pt auf 1 T. Stahl: Sehr politurfähig, wird nicht matt, von stark kristallinischer Oberfläche. D. 9.862. — β[3]) 1 T. Pt auf 8 T. Stahl: Fein damascierte Legierung. — β[4]) 1 T. Pt auf 10 T. Stahl: D. 8.1. — β[5]) 1 T. Pt auf 67 T. Stahl: Für schneidende Instrumente am besten passend. — β[6]) 1 T. Pt auf 100 T. Stahl: Von gleichmäßiger Oberfläche und schönem Bruch. Nicht so hart wie silberhaltiger Stahl, doch viel zäher. Löst man in verd. H_2SO_4 und behandelt das Ungel., das H, C, Fe und Pt enthält, mit sd. HNO_3, so bleibt ein schwarzer Rückstand, der bei 100° gelinde und mit schwachem Licht verpufft, sich aber beim allmählichen Erhitzen ohne Verpuffung zers. und sich in Königswasser zu einer viel Pt und wenig Fe enthaltenden Fl. löst. STODART u. FARADAY. — β[7]) 1 T. Pt auf 200 T. Stahl: Damascierte, zu Rasiermessern sehr taugliche Legierung. BRÉANT.

b) *Platin und Gußeisen.* — Dunkles dehnbares sehr hartes Metallgemisch. LEWIS. — Eine Legierung mit 4 % Pt und nahezu 2 % C [eine mit 0.08 % C s. unter A, c)] kann bei niedriger Rotglut unter nur kleinen Anzeichen von Rotbruch gehämmert und gewalzt werden, steht aber an Güte dem platinfreien Eisen nach. BILLINGS.

F[2]. *Platin, Eisen, Kohlenstoff und Sauerstoff bzw. Stickstoff.* a) *Ferroplatooxalat.* $FePt(C_2O_4)_2,6H_2O$. — Darst. s. S. 336. — Braune kupferglänzende Nadeln. Gibt bei 100° ungefähr 4 Mol. H_2O (gef. 12.76 %, ber. 13.45) ab. — Gef. 10.02 % Fe, 36.88 Pt (ber. 10.47, 36.45). H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) X, 34).

b) *Eisenplatocyanide.* α) *Ferroplatocyanid.* $FePt(CN)_4$. — $K_2Pt(CN)_4$ gibt mit Ferrosalzen einen blauweißen starken Nd. GMELIN. — Fleischrot, nach dem Trocknen bei 80° schwach braun. — NH_3 wird im Eudiometer schnell zu 4 Mol. (gef. 4.088) aufgenommen; davon werden in der Leere behalten 2 Mol. (gef. 2.083); in NH_3 von neuem addiert 2 Mol. (gef. 1.843). W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 172).

β) *Ferriplatocyanid.* — Wohl $FePt(CN)_5$ [vgl. S. 797]. QUADRAT nimmt für das von ihm erhaltene Prod. die Formel $17Fe(CN)_3,15Pt(CN)_2$ an. — $K_2Pt(CN)_4$ gibt mit Ferrisalzen erst nach einiger Zeit einen braunroten Nd. GMELIN. — Man gibt überschüssiges $K_{12}Pt_5(CN)_{22}$ zu $FeCl_3$-Lsg. — Fleischfarbene, beim Trocknen bräunlich werdende Flocken. An der Luft teilweise grün. B. QUADRAT (*Ann.* **63**, (1847) 182).

γ) *Ferroplatocyanid-Ammoniak.* — S. unter α).

F³. *Platin, Eisen, Kohlenstoff und Schwefel bzw. Selen.* a) *Eisenplatinrhodanide.* α) *Ferroplatorhodanid* (?). — $K_2Pt(SCN)_4$ gibt mit $FeSO_4$ keinen Nd. G. B. BUCKTON (*Chem. Soc. Quart. J.* **7**, (1854) 22 [I]; *J. prakt. Chem.* **64**, (1855) 71 [II]).

β) *Ferroplatinirhodanid.* $FePt(SCN)_6$. — Aus konz. $K_2Pt(SCN)_6$-Lsg. durch schwach saures $FeSO_4$. — Schwarzer kristallinischer Nd. U. Mk. glänzende sechsseitige Figuren mit abgerundeten Ecken. Unl. in W. und A. Verd. HNO_3, H_2SO_4 und HCl greifen nicht an. Konz. HNO_3 zers. unter B. von H_2SO_4, k. KOH unter Abscheidung von $Fe(OH)_3$. BUCKTON (I; II, 67).

			BUCKTON.	
Fe	9.30	9.35	9.51	8.99
Pt	32.90	33.29	33.16	
S	31.89	32.08		
C	11.96	11.85	11.60	
N	13.95	13.50	13.96	
$FePt(SCN)_6$	100.00	100.07		

γ) *Ferriplatinirhodanid.* — $Fe^{\cdots}$-Salze erzeugen, aber erst beim Kochen, in der Lsg. von $K_2Pt(SCN)_6$ einen ähnlich wie α) aussehenden Nd. BUCKTON.

b) *Platonitroprussidat mit organischen Schwefel- und Selen-Verbindungen.* b¹) *Mit Methylsulfin.* $PtFe(CN)_5NO,x(CH_3)_2S$. α) *Mit 2 Mol.* $(CH_3)_2S$. — S. $[Pt\{(CH_3)_2S\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 568.

β) *Mit 4 Mol.* $(CH_3)_2S$. — S. $[Pt\{(CH_3)_2S\}_4]Fe(CN)_5NO$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 484.

b²) *Mit Dialkyldithioalkylenglykoläthern.* α) *Mit Dimethyldithioäthylenglykoläther.* $PtFe(CN)_5NO,2CH_3.S.C_2H_4.S.CH_3$. — S. $[Pt(CH_3.S.C_2H_4.S.CH_3)_2]Fe(CN)_5NO$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 486.

β) *Mit Diäthyldithioäthylenglykoläther.* $PtFe(CN)_5NO,xC_2H_5.S.C_2H_4.S.C_2H_5$. β¹) *Mit 1 Mol.* $C_2H_5.S.C_2H_4.S.C_2H_5$. — S. $[Pt(C_2H_5.S.C_2H_4.S.C_2H_5)\{Fe(CN)_5NO\}]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 586.

β²) *Mit 2 Mol.* $C_2H_5.S.C_2H_4.S.C_2H_5$. — S. $[Pt(C_2H_5.S.C_2H_4.S.C_2H_5)_2]Fe(CN)_5NO$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 488.

γ) *Mit Diäthyldithiotrimethylenglykoläther.* $PtFe(CN)_5NO,2C_2H_5.S.C_3H_6.S.C_2H_5$. — S. $[Pt(C_2H_5.S.C_3H_6.S.C_2H_5)_2]Fe(CN)_5NO$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 490.

b³) *Mit Diäthyldiselenotrimethylenglykoläther.* $PtFe(CN)_5NO,2C_2H_5.Se.C_3H_6.Se.C_2H_5$. — S. $[Pt(C_2H_5.Se.C_3H_6.Se.C_2H_5)_2]Fe(CN)_5NO$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 491.

F[4]. *Platin, Eisen, Kohlenstoff und Halogene.* a) *Chloroplatinat der Acetato- und Benzoato-Ferribase.* α) *Hexaacetatotriferrichloroplatinat.* $[Fe_3(OH)_2(CH_3.CO_2)_6]_2PtCl_6,10H_2O$. — 1. Man löst eine etwa 10 % Fe enthaltene Paste von $Fe(OH)_3$ (erhalten durch Fällen von stark verd. $FeCl_3$-Lsg. bei gewöhnlicher Temp. mit NH_3, Waschen mit k. W. und nicht zu langes Aufbewahren) unter Erwärmen in etwa 95%ig. Eisessig (Paste und Eisessig in etwa gleichen Mengen) und versetzt mit der ber. Menge H_2PtCl_6. R. F. WEINLAND u. E. GUSSMANN (*Ber.* **42**, (1909) 3889 [I]). — 2. Man löst 1 Mol. $Fe(OH)_3$ (aus einer Lsg. von 58.1 g $FeCl_3,6H_2O$ durch NH_3 gefällt, k. ausgewaschen und abgepreßt) in 2.28 Mol. Essigsäure (98 g 30%ig.) und versetzt (265 g Lsg.) mit überschüssigem Na_2PtCl_6. Reichliche Ausbeute. R. F. WEINLAND u. E. GUSSMANN (*Z. anorg. Chem.* **66**, (1910) 163 [II]). — 3. Durch Zusatz von H_2PtCl_6 zu schwach essigsaurer Lsg. von $[Fe_3(OH)_2(CH_3.CO_2)_6]CH_3.CO_2.H_2O$. WEINLAND u. GUSSMANN (I). — 4. Zur Lsg. von 2.7 g $FeCl_3,6H_2O$ in 5 (oder 10) ccm W. wird eine von 4.08 g $NaC_2H_3O_2,3H_2O$ in 10 (oder 15) ccm W. und etwa 1.5 g Na_2PtCl_6 gesetzt. Die Verb. scheidet sich sofort reichlich ab. Aus den verdünnteren Lsgg. schöner krist. WEINLAND u. GUSSMANN (II). — Hell ziegelrotes Pulver, u. Mk. orangerote vierseitige, zu Büscheln vereinigte Prismen, wie das Salz der Chromibase [S. 883]. Zll. in W. mit saurer Rk. Wl. in Eisessig. WEINLAND u. GUSSMANN (I).

	Berechnet nach						WEINLAND u. GUSSMANN.						
							Gefunden						
			(1)				(2)				(4)		
Fe	19.73	19.66				19.93				19.76		19.86	
Pt	11.47			11.68	11.22			11.76	11.71				11.47
$CH_3.CO_2$	41.67		42.00				41.3				41.73		42.3

β) *Hexabenzoatotriferrichloroplatinat.* $[Fe_3(OH)_2(C_6H_5.CO_2)_6]_2PtCl_6,4H_2O$. — Man löst 6 g $[Fe_3(OH)_2(C_6H_5.CO_2)_6]C_6H_5.CO_2$ und 2 g $H_2PtCl_6,6H_2O$ unter Erwärmen in 50 g 96%ig. A., filtriert und läßt über H_2SO_4 verdunsten. — Braune große lange rechtwinklige, in der Mutterlauge glänzende und durchsichtige Tafeln. Wird beim Waschen mit verd. A., sowie beim Trocknen, auch an der Luft, schnell matt und zerfällt. — Gef. 14.20% Fe, 8.22 Pt (ber. 14.35, 8.36). R. F. WEINLAND u. A. HERZ (*Ber.* **45**, (1912) 2677).

b) *Ferroplatinibromidcyanid.* $FePtBr_2(CN)_4,xH_2O$. — *Bzw. Bromplatinidcyaneisen.* $Fe.(CN)_4.PtBr_2$. — Aus $BaPtBr_2(CN)_4$ und $FeSO_4$. — Braunrotes Pulver, u. Mk. Kristalle (Würfel?). Swl. N. O. HOLST (*Lunds Årsskr.* [II] **10**, (1873) VI, 38).

G. *Platin, Eisen und die übrigen Metalle.* a) *Kaliumplatoferrocyanid-Ammoniak.* $K_2Pt_3Fe_2(CN)_{12},12NH_3,3H_2O$ (?) — S. $[Pt(NH_3)_4]_2Fe(CN)_6.[Pt(NH_3)_4]K_2Fe(CN)_6,3H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 451.

b) *Platineisenchrom.* — Die drei binären Mischungen, unter denen allerdings das Verhalten von Pt-Cr nicht bekannt ist, gehören zu denen mit einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen und haben wahrscheinlich drei Minima. E. JÄNECKE (*Z. physik. Chem.* **67**, (1909) 679).

c) *Verbindungen der Acetatochromiferribase.* α) *Hexaacetatodichromiferrichloroplatinat.* $[Cr_2Fe(OH)_2(CH_3.CO_2)_6]_2PtCl_6,10H_2O$. — Man vermischt $Fe(OH)_3$ und $Cr(OH)_3$ (das letztere entsprechend wie das erstere dargestellt, s. F[4], a, α) in Pastenform (mit je etwa 10% Cr und Fe) in ber. Menge sorgfältig, löst in Eisessig (etwa dem gleichen Gew. wie die Paste) unter Erwärmen auf dem Wasserbade, filtriert und fällt mit H_2PtCl_6. — Rotviolettes Pulver, u. Mk. schmutzig rotviolette vierseitige, zu Büscheln vereinigte Prismen. Wl. in

W. zu einer sauer reagierenden Lsg. Färbt Eisessig eben noch schwach rotviolett. WEINLAND u. GUSSMANN (I, 3890).

	Berechnet	WEINLAND u. GUSSMANN. Gefunden				
Cr	12.38	12.73				
Fe	6.63		6.76			
Pt	11.57				11.24	11.32
$CH_3.CO_2$	42.0			40.8		

β) Hexaacetatochromidiferrichloroplatinat. $[CrFe_2(OH)_2(CH_3.CO_2)_6]_2PtCl_6,10H_2O$. — Man verfährt entsprechend wie bei *α*). — Hellbraunrotes kristallinisches Pulver, u. Mk. von der Kristallform wie *α*). WEINLAND u. GUSSMANN (I, 3894).

	Berechnet	WEINLAND u. GUSSMANN. Gefunden				
Cr	6.16	6.00				
Fe	13.21		13.40	13.45		
Pt	11.52					11.88
$CH_3.CO_2$	41.86				42.36	

d) *Platineisenmangan.* — Die drei binären Mischungen, unter denen allerdings das Verhalten von Pt-Mn nicht bekannt ist, besitzen eine lückenlose Reihe von Mischkristallen und wahrscheinlich zwei Minima. JÄNECKE.

Platin und Nickel.

A. *Platinnickel.* — Ueber das V. von Ni im natürlichen Pt vgl. TERREIL (*Compt. rend.* 82, (1876) 1116) und DAUBRÉE (*ebenda*). [S. a. S. 16.] — Gleiche Teile beider Metalle vereinigen sich auf einer durch O entflammten Kohle schnell. W. A. LAMPADIUS (*Schw.* **10**, (1814) 175). Man setzt Ni zu Pt, das im Knallgasgebläse geschm. ist. [Vgl. Platinblei, S. 928.] C. BARUS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **36**, (1888) 433). — Mit 50 % Ni blaß gelbweiß, sehr politurfähig, dehnbar, von der Schmelzbarkeit des Cu und der magnetischen Kraft des Ni. LAMPADIUS. Die Legierung mit 8 bis 15 % Ni büßt durch Erwärmung auf 800° nur wenig an Zugfestigkeit, Dehnbarkeit und Elastizität ein. W. C. HEAERUS (*D.R.-P.* 236 713 (1910); *C.-B.* **1911** II, 321). — Die Thermo-EMK. von Platinnickel gegen Pt ist ungefähr doppelt so groß wie die von Rhodiumplatin. HARTMANN & BRAUN (*D.R.-P.* 100 704 (1898); *C.-B.* **1899** I, 768). Spez. elektrischer Widerstand bei 0° (s_0) und seine Temp.-Koeffizienten (*α*) von Legierungen verschiedener D. nach BARUS:

D°.	20.69	19.89	18.75
s_0	21.7	26.8	32.8
$10^3 \times \alpha_{100}^{0}$	1.68	1.34	1.05
$10^3 \times \alpha_{0}^{357}$	1.46	1.19	0.87

Hiernach müssen die Legierungen mit etwa 6, 13 und 22 % Ni aus homogenen festen Lsgg. von Ni in Pt bestehen. W. GUERTLER (*Metallographie, Berlin* **1912**, I, 107). — Nicht oxydierbar. HÉLOUIS (*Franz. P.* 93 259 (1871); *Ber.* **6**, (1873) 42).

B. *Nickeloplatonitrit.* $NiPt(NO_2)_4,8H_2O$. — Aus dem Filtrate von $NiSO_4$ und $BaPt(NO_2)_4$. Abpressen. — Grüne durchsichtige glänzende sehr dünne Tafeln oder Blättchen. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) VII, 27 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9ª, (1877) XV, 71 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 259). Isomorph mit dem Co-Salz. Nur angenähert meßbare

Kristalle. (100):(010) = etwa 85°, (1$\bar{1}$0):(0$\bar{1}$0) = 60° 6′, (010):(001) = 93° 30′, (1$\bar{1}$0):(001) = 72° 18′. Sehr vollkommen spaltbar nach b. H. TOPSÖE (*Krystallogr. Untersögelser over en Raekke Dobbelt-Platonitriter, Kopenhagen* 1879; *Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1879**, 1; *Z. Kryst.* **4**, (1880) 488). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 50). Luftbeständig. Beim Erhitzen auf 100° zers. unter Schwärzung und Entw. von H_2O und rotgelben Dämpfen. Ll. in Wasser. NILSON.

			NILSON.	
Ni	59	10.09	10.38	10.38
Pt	198	33.85	33.09	33.04
$4NO_2$	184	31.45		
$8H_2O$	144	24.61		
$NiPt(NO_2)_4,8H_2O$	585	100.00		
NiO + Pt	273	46.67	46.29	46.24

C. *Nickeloplatosulfit-Ammoniak.* $NiPt(SO_3)_2,2NH_3,7H_2O$. — S. $NiSO_3$, trans-$[Pt(NH_3)_2(SO_3)]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 528.

D. *Platin, Nickel und Chlor.* a) *Nickeloplatinchloride.* a[1]) *Nickeloplatochlorid. Nickelochloroplatinit.* $NiPtCl_4,6H_2O$. — Darst. wie bei der Beryllium-Verb. [S. 871]. — Dunkelbraune der Co-Verb. [S. 947] ähnliche Tafeln. Zerfließt an feuchter Luft etwas. Verwittert an trockner. Verliert bei 100° 3 Mol. H_2O. L. F. NILSON (I, 15; II, 30; *J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 276).

			NILSON.	
Ni	59	11.64	11.88	11.30
Pt	198	39.05	38.66	38.79
4Cl	142	28 01		
$3H_2O$	54	10.65		
$3H_2O$	54	10.65	10.19	10.38
$NiPtCl_4,6H_2O$	507	100.00		

a[2]) *Nickeloplatinichlorid. Nickelochloroplatinat.* $NiPtCl_6$. α) *Wasserfrei.* — β) ist bei 200° nach Abgabe des H_2O dunkelbraun (wohl schon etwas zers.). — Addiert in einer NH_3-Atm. 12 Mol. davon (gef. 11.14), indem es schmutzig weiß wird, behält in der Leere 10 Mol. (gef. 9.918) und nimmt dann von neuem 1 Mol. (gef. 0.921) auf. W. PETERS (*Ber.* **42**, (1909) 4829 [I]; *Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 178 [II]).

β) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Darst. und Kristallform wie beim Mg-Salz [S. 864]. — Grüngelb. VON BONSDORFF (*Pogg.* **17**, (1829) 250; **19** (1830) 337). Gelbstichig grüne, vorzüglich ausgebildete, besonders große Prismen. PETERS (I; II). Olivengrüne (Pulver grünlichgelb) große Kristalle. Trigonal. α = 112° 12′. (a : c = 1 : 0.5162). Prismen von a{10$\bar{1}$}, mit r{100}. (100):(010) = *52° 38′. Vollkommen spaltbar nach a. Positive Doppelbrechung. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1868**, 150 [I]; *Arch. phys. nat.* [2] **35**, (1869) 58). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, **1906**, I, 563). D. 2.798; Mol.-Vol. 206.3. H. TOPSÖE (*Arch. phys. nat.* [2] **45**, (1872) 223 [III]). — Gef. 33.80% Pt, 36.25 Cl (ber. 34.26, 36.85). TOPSÖE (I).

b) *Nickelopentachlorplatinat.* $NiPt(OH)Cl_5$ (?). — Konnte nicht erhalten werden. A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 219).

c) *Nickeloplatinchloride-Ammoniake.* c[1]) *Nickeloplatochlorid-Ammoniake.* $NiPtCl_4,xNH_3$. α) *Mit 4 Mol NH_3* [?]. — *Bzw.* $[Ni(NH_3)_4]PtCl_4$. — Die Verb. wurde von THOMSEN nicht analysiert und war wahrscheinlich β). N. S. KURNAKOFF (*J. russ. phys. Ges.* **31**, (1899) 688; *Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 218). — Darst. wie beim Zn-Salz [S. 905]. — In der Fl. goldglänzende breite Nadeln, in getrocknetem Zustande graues Pulver. J. THOMSEN (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1867**, 225).

β) Mit 6 Mol. NH_3. — Bzw. Hexamminnickelochloroplatinit. $[Ni(NH_3)_6PtCl_4]$. — Man gibt zu K_2PtCl_4-Lsg. allmählich eine nicht zu konz. ammoniakalische Lsg. von $NiCl_2$. Abscheidung nach einiger Zeit. — Violettrosafarbige völlig durchsichtige Kristalle; als trocknes Pulver graugelb. Kurnakoff.

	Berechnet	Kurnakoff. Gefunden				
Ni	11.85				12.02	
Pt	39.16	39.23	39.04	39.13		
Cl	28.52			28.26		
N	16.87					16.79

c²) *Nickeloplatinichlorid-Ammoniak.* $NiPtCl_6$, 10 *und* $12NH_3$. — S. unter a², *α*).

E. *Nickeloplatinibromid.* $NiPtBr_6,6H_2O$. — Grünlichbraune Kristalle. Trigonal. $\alpha = 112^\circ 16'$. (a : c = 1 : 0.5136.) Prismen von a {10$\bar{1}$} mit r {100}. (100) : (010) = *52° 26'. Topsöe (I, 137). Rhomboeder. Positive sehr schwache Doppelbrechung. H. Topsöe u. C. Christiansen (*Danske Skrifter* [5] 9, (1873) 623; *Ann. Chim. Phys.* [5] 9, (1873) 41). S. a. Groth (*a. a. O.*, 564). D. 3.715; Mol.-Vol. 227.2. Topsöe (III). Aeußerst zerfließlich. Verliert im Exsikkator schnell das H_2O und zerfällt zu gelbem Pulver. — Gef. 22.90% Pt, 56.25 Br (ber. 23.43, 56.81). Topsöe (I).

F. *Platin, Nickel und Jod.* a) *Nickeloplatinijodid.* $NiPtJ_6,xH_2O$. *α) Mit 6 Mol. H_2O.* — Krist. beim Erkalten der heiß gesättigten Lsg. oder bei gewöhnlicher Temp. bei großem Ueberschuß von NiJ_2. Sehr schwer rein darstellbar. — Frisch bereitet metallglänzend braun mit einem Stich ins Grünliche; verliert den Glanz bald vollständig. Trigonal. $\alpha = 112^\circ 18'$. (a : c = 1 : 0.5186.) r {100}, a {10$\bar{1}$}, s {11$\bar{1}$}. (100) : (010) = *52° 19'. Topsöe (I, 144; *Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 2, (1869) 93; *Arch. phys. nat.* [2] 38, (1870) 297 [II]). S. a. Groth (*a. a. O.*, 564). D. 3.976; Mol.-Vol. 283.2. Topsöe (III). Schwach zerfließlich. Lösen in W. zers. — Gef. (im Mittel) 5.57% Ni, 17.02 Pt, 67.43 J (ber. 5.24, 17.57, 67.61). Topsöe (I).

β) Mit 9 Mol. H_2O. — Aus den ber. Mengen der Bestandteile bei gewöhnlicher Temp. über H_2SO_4. — Den Salzen des Mg, Mn, Zn, Fe und Co ganz ähnlich in Glanz, Form und Habitus der Kristalle. Trigonal. $\alpha = 71^\circ 55'$. (a : c = 1 : 1.8788.) Kombination von r {100} und a {10$\bar{1}$}, seltener mit d {110} u. c {111}. (100) : (010) : *103° 43', (100) : (111) = 65° 15'. Topsöe (II). S. a. Groth (*a. a. O.*, 566). D. 3.549; Mol.-Vol. 332.5. Topsöe (III). Verliert an der Luft J. Aeußerst zerfließlich. Zers. sich sehr leicht beim Auflösen. — Gef. 16.70% Pt, 64.42 J (ber. 16.77, 64.52). Topsöe (II).

b) *Nickeloplatonitritjodid.* $NiPt(NO_2)_2J_2,8H_2O$. — Man konz. die aus $BaPt(NO_2)_2J_2$ und $NiSO_4$ erhaltene Lsg. zur Sirupdicke und preßt ab. — Grüne dünne längliche Blätter. Die Lsg. ist immer mit einem schwarzen Häutchen bedeckt. Im Verhalten völlig ähnlich der Co-Verb. [S. 951]. L. F. Nilson (*Nova Acta Upsal.* [3] 10, (1879) XVI, 22; *J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 191).

	Berechnet		Nilson. Gefunden		
Ni	59	7.90	6.97	7.19	
Pt	198	26.51	27.28	26.88	
NiO + Pt	273	36.54	36.15	36.00	
2J	254	34.00			33.30

G. *Platin, Nickel und Kohlenstoff.* a) *Nickeloplatooxalat.* $NiPt(C_2O_4)_2,7H_2O$. — Darst. s. S. 336. — Blaugrüne Nadeln. Verliert bei 100° 5 Mol. H_2O (gef. 16.17%, ber. 16.20). — Gef. 10.37% Ni, 35.31 Pt (ber. 10.52, 35.10). H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) X, 34; *Studier öfver Platooxalylföreningar, Upsala* 1888).

b) *Nickeloplatocyanid.* $NiPt(CN)_4$. b[1]) *Allein.* — Aus $KNaPt(CN)_4$ und $NiCl_2$. — Hellblau; nach dem Trocknen bei 150° dunkelrotbraun. NH_3 wird im Eudiometer schnell unter Violettfärbung zu 6 Mol. (gef. 5.992 u. 6.016) aufgenommen. In der Leere bleiben 2 Mol. (gef. — u. 2.060) gebunden; in NH_3 werden wieder 4 Mol. (gef. — u. 3.831) addiert. PETERS (II, 172).

b[2]) *Mit Ammoniak.* α) *Mit 2 Molekülen.* α[1]) *Wasserfrei.* — 1. Aus β) in der Leere. [S. unter b[1]).] PETERS (II, 272). — 2. Man versetzt die Mutterlauge von α[2]) mit überschüssigem Nickelooxyd-Ammoniak. — Blaßviolettes körniges Kristallpulver. Wird beim Erhitzen lebhaft rot und verbrennt dann zu Pt und NiO. — Gef. 68.35% NiO+Pt. W. KNOP u. G. H. E. SCHNEDERMANN (*J. prakt. Chem.* 37, (1846) 461).

α[2]) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Man läßt das verd. Gemisch der Lsgg. von $Ni(OH)_2$ in NH_3 und von überschüssigem $K_2Pt(CN)_4$ 12 Stunden stehen. — Violette Nadeln. — Hinterläßt beim Glühen 66.04% NiO+Pt. KNOP u. SCHNEDERMANN.

β) *Mit 6 Mol. NH_3.* — Aus $NiPt(CN)_4$ in NH_3 im Eudiometer. [S. unter b[1]).] PETERS (II, 172).

c) *Nickeloplatinirhodanid.* $NiPt(SCN)_6$. c[1]) *Allein.* — Aus $K_2Pt(SCN)_6$ und $NiCl_2$. Trocknen bei 100°. — Orangegelb. — NH_3 wird im Eudiometer ziemlich schnell unter Dunkelbraunfärbung zu 18 Mol. (gef. 17.89 u. 18.01) aufgenommen. In der Leere bleiben gebunden 10 Mol. (gef. 10.133 u. 9.980); im Eudiometer werden wieder addiert 8 Mol. (gef. 7.778 u. 7.962). PETERS (II, 181). CH_3NH_2 wird entsprechend schnell unter Verflüssigung und Hellbraunfärbung aufgenommen zu 18 Mol. (gef. 18.09 u. 17.61), in der Leere zu 6 Mol. (gef. 6.063 u. 6.166) festgehalten und wieder addiert zu 12 Mol. (gef. 11.99 u. 11.77). $(CH_3)_2NH$ liefert entsprechend die Zahlen 18 (gef. 17.965 u. 17.74), 6 (gef. 6.091 u. 6.172) und 10 (gef. 9.908 u. 9.219). W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 205).

c[2]) *Mit Ammoniak.* — S. unter c[1]).

c[3]) *Mit Methylaminen.* — S. unter c[1]).

d) *Nickeloplatinchloride-Aethylendiamin.* d[1]) *Platoverbindungen.* α) $NiPtCl_4,2C_2H_4(NH_2)_2$. — Aus der blauen Lsg., die zunächst bei allmählichem Zusatz von $C_2H_4(NH_2)_2$ zu wss. $NiCl_2$ oder durch Zusatz von $NiCl_2$ zur violetten Lsg. von $NiCl_2,3C_2H_4(NH_2)_2,2H_2O$ entsteht, auf Zusatz von K_2PtCl_4. — Orangerote sechsseitige Prismen. N. S. KURNAKOFF (*J. russ. phys. Ges.* 31, (1899) 688; *Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 467). [Analyse auf S. 946.]

β) $NiPtCl_4,3C_2H_4(NH_2)_2$. — Aus der violetten Lsg. von $NiCl_2,3C_2H_4(NH_2)_2,2H_2O$ durch K_2PtCl_4. — Blaß rosafarbige mkr. Nadeln. KURNAKOFF.

d[2]) *Platiniverbindungen.* α) $NiPtCl_6,2C_2H_4(NH_2)_2$. — Aus der konz. blauen, bei d[1], α) beschriebenen Lsg. durch Na_2PtCl_6 allmählich. Man wäscht mit W., A. und Ae. — Orangegelber Nd. aus kleinen quadratischen Tafeln. Swl. in Wasser. KURNAKOFF. [Analyse auf S. 946.]

β) $NiPtCl_6,3C_2H_4(NH_2)_2$. — Formel im Original nicht angegeben. — Aus $NiCl_2,3C_2H_4(NH_2)_2$ selbst bei allerstärkster Verd. sofort. — Braungelbe, dem $Fe(OH)_3$ im Aussehen sehr ähnliche Flocken. U. Mk. feine baumartige Nadeln. Kurnakoff.

d¹,α)	Berechnet	Kurnakoff. Gefunden	d²,α)	Berechnet	Kurnakoff. Gefunden
Ni	11.42	11.78	Pt	32.22	32.67
Pt	37.79	37.95	Cl	36.29	36.90
Cl	27.52	28.11			

e) *Nickeloplatinibromidcyanid.* $NiPtBr_2(CN)_4,xH_2O$. — *Bzw. Bromplatinidcyannickel.* $Ni.(CN)_4.PtBr_2$. — Aus $BaPtBr_2(CN)_4,5H_2O$ und $NiSO_4$. — Schwach brandgelbes kristallinisches Pulver. Swl. in W. zu einer grüngelben Lsg. Zll. in NH_3. Aus dieser Lsg. krist. beim Abdunsten ein hellblaues Pulver. [Analysen fehlen.] N. O. Holst (*Lunds Årsskr.* [II] **10**, (1873) VI, 38).

H. *Platinnickeleisen.* a) *Allein.* — Die drei binären Mischungen, unter denen allerdings das Verhalten von Pt-Ni nicht bekannt ist, gehören zu denen mit einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen und haben wahrscheinlich drei Minima. E. Jänecke (*Z. physik. Chem.* **67**, (1909) 679).

b) *Mit Arsen.* — Als „Platinid“ bekannt. (*Metallarb.; Dingl.* **282**, (1891) 72.)

Platin und Kobalt.

I. Platin und Kobalt allein, mit Stickstoff und mit Schwefel. A. *Platinkobalt.* — Man setzt Co zu Pt, das im Knallgasgebläse geschm. ist. [Vgl. Platinblei, S. 928.] C. Barus (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **36**, (1888) 433). — Spez. elektrischer Widerstand bei 0° (s_0) und Temp.-Koeffizienten (α) von Legierungen verschiedener D. nach Barus:

D⁰.	20.59	19.84	19.33	19.10	20.99
s_0	28.6	39.6	30.7	44.6	24.0
$10^3 \times \alpha_0^{100}$	1.09	0.89	1.57	1.30	1.39
$10^3 \times \alpha_0^{357}$	1.04	0.74	1.30	0.83	1.27

Aus den α-Werten folgt, daß Legierungen mit etwa 4, 5, 6, 12, 16 und 18 % Co aus homogenen festen Lsgg. von Co in Pt bestehen. W. Guertler (*Metallographie, Berlin* **1912**, I, 107).

B. *Kobaltoplatonitrit.* $CoPt(NO_2)_4,8H_2O$. — Man gibt $CoSO_4$ zu $BaPt(NO_2)_4$, verdunstet das Filtrat und preßt ab. L. F. Nilson (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) VII, 26 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] **9ª**, (1877) XV, 70 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 258). — Rote große durchsichtige vierseitige glänzende mit der Mn-Verb. [S. 890] isomorphe Säulen. Nilson. Triklin pinakoidal. a : b : c = 0.6998 : 1 : 0.88. α = 84° 57′; β = 108° 5′; γ = 97° 0′. Prismen von c{001}, b{010}, an den Enden m{1$\bar{1}$0}, a{100}, selten und matt r{10$\bar{1}$}. (100):(010) = *84° 16′, (1$\bar{1}$0):(0$\bar{1}$0) = 60° 17′, (010):(001) = 93° 3′, (1$\bar{1}$0):(001) = *72° 48′, (100):(001) = *72° 21′, (10$\bar{1}$):(100) = etwa *44° 50′, (10$\bar{1}$):(100) = 82° 22′. Sehr vollkommen nach b, vollkommen nach c spaltbar. H. Topsöe (*Krystallogr. Undersögelser over en Raekke Dobbelt-Platonitriter, Kopenhagen* **1879**; *Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1879**, 1; *Z. Kryst.* **4**, (1880) 487). S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 50). Luftbeständig. Bei 100° zers. unter Abgabe von H_2O und N_2O_3. Ll. in Wasser. Nilson.

	Berechnet		Nilson. Gefunden	
Co	59	10.09	10.07	10.50
Pt	198	33.85	33.45	33.26
$^4/_3$CoO	278.33	47.57	47.34	47.55

C. *Kobaltoplatosulfit-Ammoniak.* $CoPt(SO_3)_2,2NH_3,6H_2O$. — S. $CoSO_3$, trans-$[Pt(NH_3)_2SO_3],6H_2O$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 528.

II. Platin, Kobalt und Halogene. A. *Platin, Kobalt und Chlor.* A[1]. *Allein. Kobaltoplatinchloride.* a) *Kobaltoplatochlorid. Kobaltochloroplatinit.* $CoPtCl_4$, $6H_2O$. — Man sättigt unreine H_2PtCl_4 mit $CoCl_2$, dampft ein und läßt über H_2SO_4 verdunsten. Zunächst scheidet sich b), dann, wenn die Lsg. sehr konz. ist, a) ab. Abpressen. — Rote schief vierseitige oder sechsseitige Tafeln. Zerfließt an feuchter Luft wenig. Verwittert an trockner. Gibt bei 100° 5 Mol. H_2O (gef. 17.54 u. 17.38 %, ber. 17.75) ab. Nilson (I, 15; II, 30; *J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 275).

	Berechnet		Nilson. Gefunden	
Co	59	11.64	11.95	11.68
Pt	198	39.05	38.16	38.46
4Cl	142	28.01	32.35	32.48
H_2O	18	3.55		

b) *Kobaltoplatinichlorid. Kobaltochloroplatinat.* $CoPtCl_6$. α) *Wasserfrei.* — Aus β) bei 170°. — Olivfarbig. NH_3 wird im Eudiometer schnell unter Rosafärbung zu 12 + 6 Mol. (gef. 11.95, bei 22° 11.88, bei −20° weitere 5.710) addiert. In der Leere werden 10 Mol. (gef. 10.08 u. 9.854) behalten, in NH_3 von neuem 2 + 6 Mol. (gef. 1.949 u. 1.980 bei 22°) aufgenommen. W. Peters (*Ber.* **42**, (1909) 4829 [I]; *Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 178 [II]).

β) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Wie das Mg-Salz [S. 864], nur dunkler gelb. Von Bonsdorff (*Pogg.* **17**, (1829) 250; **19**, (1830) 337). Braungelbe große Prismen. Peters (I; II). Gelbbraune Kristalle. Trigonal. α = 112° 14'. (a : c = 1 : 0.5140.) Prismen a{10$\bar{1}$} mit r{100}. (100) : (010) = *52° 28'. Ziemlich vollkommen spaltbar nach a. H. Topsöe (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1868**, 151; *Arch. phys. nat.* [2] **35**, (1869) 58 [I]). Positive Doppelbrechung. H. Topsöe u. C. Christiansen (*Danske Skrifter* **9**, (1873) 623; *Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, (1874) 42). S. a. Groth (*a. a. O.*, **1906**, I, 563). D. 2.699. S. M. Jörgensen (*Danske Skrifter* **6**, (1865)). Zerfällt beim Erwärmen unter H_2O-Verlust zu rötlichem Pulver. Sehr zerfließlich. Topsöe (I).

A[2]. *Mit Wasserstoff und Sauerstoff. Kobaltopentachlorplatinat.* $CoPt(OH)Cl_5(?)$. — Konnte nicht erhalten werden. A. Miolati u. I. Bellucci (*Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 219).

A[3]. *Mit Stickstoff.* a) *Kobaltplatinchloride-Ammoniake.* a[1]) *Kobalto-Verbindungen.* α) *Kobaltoplatochlorid-Ammoniake.* $CoPtCl_4,xNH_3$. 1. *Mit 4 Mol. NH_3.* — S. $[Pt(NH_3)_4]CoCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 441.

2. *Mit 6 Mol. NH_3. Bzw. Hexamminkobaltochloroplatinit.* $[Co(NH_3)_6]PtCl_4$. — Man gibt [Apparatur im Original] in einer H-Atm. zu überschüssigem wss. NH_3 tropfenweise eine Lsg. von $CoCl_2,6H_2O$, bis der Nd. basischer Salze sich nicht mehr löst, fügt K_2PtCl_4-Lsg. hinzu, dekantiert, wäscht schnell an der Saugpumpe mit wss. NH_3 und entfernt überschüssiges W. und NH_3 durch Waschen mit A. und dann mit Ae. Ein vorheriger Zusatz von NH_4Cl zur ammoniakalischen Fl. beschleunigt die Abscheidung des Salzes; doch sind die Kristalle dann sehr fein und dendritenförmig und lassen sich schwer auswaschen. — Gelblichrote rechtwinklige dünne Tafeln. Trocken beständig. Verliert beim Stehen

über H_2SO_4 in einigen Monaten etwas N, was auf eine allmähliche Abscheidung von NH_3 unter B. eines Gemisches von $[Co(NH_3)_6]PtCl_4$ und $[Co(NH_3)_4]PtCl_4$ hinweist (gef. 13.5 bis 15.4 % N, statt 16.87 und 12.07). W. zers. unter B. einer unl. basischen Verb. Ll. in HCl zu einer blauen Fl. N. S. KURNAKOFF (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 216); *J. russ. phys. Ges.* **31**, (1899) 688).

	Berechnet	KURNAKOFF. Gefunden							
Co	11.85						11.78		
Pt	39.16			39.21	39.43	39.11			
Cl	28.52	28.34	28.32	28.22	28.22				
N	16.87							16.72	16.67

β) *Kobaltoplatinichlorid-Ammoniak.* $CoPtCl_6,10(12,18)NH_3$. — S. unter A^1, b, α).

a²) *Kobalti-Verbindungen.* a²,ᵃ) *Kobaltiplatochloride-Ammoniak.* α) *Normal.* $2CoCl_3,PtCl_2,8NH_3$. — *Bzw. Dichlorotetrammin (Chloropraseo)kobalti-Chloroplatinit.* $[Co(NH_3)_4Cl_2]_2(PtCl_4)$. — WERNER u. KLEIN (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 38). [*Ds. Handb.* V, **1**, 415.]

β) *Basisch.* $Co(OH)Cl_2,PtCl_2,4NH_3$. — *Bzw. Octammindioldikobaltichloroplatoat.* $[(NH_3)_4Co(OH)_2Co(NH_3)_4](PtCl_4)_2$. — Man versetzt eine verd. Lsg. des Dichlorids der Reihe mit festem K_2PtCl_4, filtriert, wäscht mit A. und Ae. und trocknet. — Ziegelrote, in W. unl. Kriställchen. — Gef. 0.1150 g $CoSO_4$ + Pt, 40.76 % Pt (ber. 0.1149, 40.50). A. WERNER (*Ann.* **375**, (1910) 81).

a²,ᵇ) *Kobaltiplatinichloride-Ammoniake.* α) *Normal.* α¹) $2CoCl_3,3PtCl_4,xNH_3$. 1. *Mit 6 Mol. NH_3 und 10 Mol. H_2O.* — *Bzw. Triaquotriamminkobalti-Chloroplatinat.* $[Co(NH_3)_3(OH_2)_3]_2(PtCl_6)_3,4H_2O$. — JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 189). [*Ds. Handb.* V, **1**, 354.]

2. *Mit 12 Mol. NH_3 und 6 Mol. H_2O.* — *Bzw. Hexamminkobalti-(Luteokobalti-) Chloroplatinat.* $[Co(NH_3)_6]_2(PtCl_6)_3,6H_2O$. — ROGOJSKI (*Ann. Chim. Phys.* [3] **41**, (1852) 445 [nach diesem mit 3 Mol. H_2O]). GIBBS u. GENTH (*Researches* **1856**, 37; *J. prakt. Chem.* **72**, (1857) 161). JÖRGENSFN (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, (1887) 422). DANA bei GIBBS u. GENTH. [*Ds. Handb.* V, **1**, 318.]

α²) $CoCl_3,PtCl_4,xNH_3$. 1. *Mit 4 Mol. NH_3 und 3 Mol. H_2O.* — *Bzw. Chloroaquotetramminkobalti-Chloroplatinat.* $[CO(NH_3)_4(OH_2)Cl](PtCl_6),2H_2O$. — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **42**, (1890) 215). [*Ds. Handb.* V, **1**, 379.]

2. *Mit 5 Mol. NH_3.* 2ᵃ. *Wasserfrei.* — *Bzw. Chloropentammin (Chloropurpureo)kobalti-Chloroplatinat.* $[Co(NH_3)_5Cl](PtCl_6)$. — CLAUDET (*J. Chem. Soc.* **4**, (1852) 361); GIBBS u. GENTH (*Researches* **1856**, 28; *J. prakt. Chem.* **72**, (1857) 157). [*Ds. Handb.* V, **1**, 371.]

2ᵇ. *Mit $1^1/_2$ Mol. H_2O.* — *Bzw. Aquopentamminkobalti-(Pentamminroseokobalti-) Chloroplatinat.* $[Co(NH_3)_5(OH_2)]Cl(PtCl_6),^1/_2H_2O$. — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 57). [*Ds. Handb.* V, **1**, 345.]

3. *Mit 6 Mol. NH_3 und $^1/_2$ Mol. H_2O.* — *Bzw. Hexamminkobalti-(Luteokobalti-)Chloridchloroplatinat.* $[Co(NH_3)_6]Cl(PtCl_6),^1/_2H_2O$. — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, (1887) 425). JAEGER (*Z. Kryst.* **39**, (1904) 544). [*Ds. Handb.* V, **1**, 318.]

α³) $2CoCl_3,PtCl_4,xNH_3$. 1. *Mit 8 Mol. NH_3.* — *Bzw. Dichlorotetrammin-(Chloropraseo)kobalti-Chloroplatinat.* $[Co(NH_3)_4Cl_2]_2(PtCl_6)$. — WERNER u. KLEIN (*a. a. O.*, 37). [*Ds. Handb.* V, **1**, 415.]

2. *Mit 10 Mol. NH_3 und x Mol. H_2O.* 2ᵃ. *Mit 4 Mol. H_2O.* — *Bzw. Aquopentamminkobalti-(Pentamminroseokobalti-)Chloroplatinat.* $[Co(NH_3)_5(OH_2)]_2Cl_4(PtCl_6)$, $2H_2O$. — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 59). [*Ds. Handb.* V, **1**, 346.]

2[b]. *Mit 8 Mol.* H_2O. — *Bzw. Aquopentamminkobalti-(Pentamminroseokobalti-)Chloroplatinat.* $[Co(NH_3)_5(OH_2)]_2(PtCl_6)_3,6H_2O$. — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 55). [*Ds. Handb.* V, 1, 345.]

3. *Mit 12 Mol.* NH_3 *und 2 Mol.* H_2O. — *Bzw. Hexamminkobalti-(Luteokobalti-)Chloridchloroplatinat.* $[Co(NH_3)_6]_2Cl_4(PtCl_6),2H_2O$. — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, (1887) 427). [*Ds. Handb.* V, 1, 318.]

β) *Basisch.* β[1]) $Co(OH)Cl_2,PtCl_4,4NH_3,3H_2O$. — *Bzw. Octammindioldikobaltichloroplateat.* $[(NH_3)_4Co\ldots(OH)_2\ldots Co(NH_3)_4](PtCl_6)_2,6H_2O$. — Man gibt stark verd. H_2PtCl_6-Lsg. zur Lsg. von 2 g des Dichlorids in 25 ccm W., filtriert, wäscht mit W., A. und Ae. und trocknet. — Kupferrote seidenglänzende Nädelchen. Unl. in W. — Gef. 0.0571 g $CoSO_4$ + Pt, 0.0318 g Pt, 8.92% H_2O (ber. 0.0573, 0.0322, 8.92). WERNER (*a. a. O.*, 82).

β[2]) $2Co(OH)_3,2CoCl_3,3PtCl_4,12NH_3,4H_2O$. — *Bzw. Anhydrobasisches Tetrammin-Diaquodiamminkobalti-Chloroplatinat.* — JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 194). [*Ds. Handb.* V, 1, 480.]

β[3]) $2Co(OH)Cl_2,PtCl_4,8NH_3,H_2O$. — Man fällt die HCl-Lsg. von $Co_2(OH_2)_2(NH_3)_8(SO_4)_2,2H_2O$ mit $PtCl_4$. — Gef. 14.33% Co, 24.04 Pt, 35.98 Cl, 2.67 H_2O (ber. 14.98, 24.83, 36.16, 2.29). G. VORTMANN u. O. BLASBERG (*Ber.* **22**, (1889) 2654).

b) *Ammoniumkobaltihydroxyplatinichloride-Ammoniak* [?]. α) $3NH_4Cl,Co_2(OH)_3Cl_3,2PtCl_4,3NH_3$. — *Bzw. Kobaltoxydammoniumchlorid-Platinichlorid.* $6NH_4Cl,Co_2O_3,2PtCl_4$ [?]. — Aus dem Chlorid durch H_2PtCl_6. — Wl. in k., leichter l. in h. Wasser. GENTH (*Ann.* **80**, (1851) 276).

		GENTH.	
NH_4	9.27	8.58	
Co_2O_3	14.25	13.70	15.07
Pt	33.85	33.39	
Cl	42.63	40.91	
$6NH_4Cl,Co_2O_3,2PtCl_4$	100.00	96.58	

β) $3NH_4Cl,2Co(OH)_2Cl,2PtCl_4,7NH_3,3H_2O$ [?]. — *Anhydrooxykobaltiakchlorid-Platinichlorid.* $[Co_2O_2(NH_3)_{10}]Cl(PtCl_6)_2,5H_2O$. — VORTMANN (*Monatsh.* **6**, (1885) 436). [*Ds. Handb.* V, 1, 487.]

c) *Kobaltiplatinnitritchloride-Ammoniake.* α) *Platoverbindungen.* 1. $CoPt(NO_2)Cl_4,4NH_3,H_2O$. — *Bzw. Nitraquotetramminkobalti-(Aquoxanthokobalti-)Chloroplatinit.* $[Co(NH_3)_4(OH_2)(NO_2)](PtCl_4)$. — JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 2[illegible]). [*Ds. Handb.* V, 1, 362.]

2. $Co_2Pt(NO_2)_4Cl_4,8NH_3$. — *Bzw. Cis-Dinitrotetrammin(Flavo)kobalti-Chloroplatinit.* $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]_2(PtCl_4)$. — JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 167). [*Ds. Handb.* V, 1, 403.]

β) *Platiniverbindungen.* 1. $CoPt(NO_2)Cl_6,10NH_3$. — *Bzw. Nitropentamminkobalti-(Xanthokobalti-)Chloroplatinat.* $[Co(NH_3)_5NO_2](PtCl_6)$. — GIBBS u. GENTH (*Researches* **1856**, 52). GIBBS (*Proc. Am. Acad.* **10**, (1875) 29). JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **34**, (1886) 416). [*Ds. Handb.* V, 1, 358.]

2. $Co_2Pt(NO_2)_4Cl_6,8NH_3$. — *Bzw. Dinitrotetrammin(Flavo)kobalti-Chloroplatinat* $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]_2(PtCl_6)$. *Trans- und Cis-Salz.* — GIBBS (*Proc. Am. Acad.* **10**, (1875) 9). JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 168). [*Ds. Handb.* V, 1, 405 und 403.]

d) *Kobaltiplatininitritnitratchlorid-Ammoniak.* $Co_2Pt(NO_2)_2(NO_3)_2Cl_6$. — *Bzw. Nitropentamminkobalti-(Xanthokobalti-)Nitratchloroplatinat.* $[Co(NH_3)_5(NO_2)]_2(NO_3)_2(PtCl_6)$. — GIBBS (*Proc. Am. Acad.* **10**, (1875) 23). [*Ds. Handb.* V, 1, 356.]

e) *Kobaltiplatininitratchlorid-Ammoniak.* $CoPt(NO_3)Cl_6,xNH_3$. α) *Mit 5 Mol.* NH_3. — *Bzw. Nitratopentamminkobalti-(Nitratopurpureokobalti-)Chloroplatinat.*

$[Co(NH_3)_5(NO_3)](PtCl_6)$. — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **23**, (1881) 242). [*Ds. Handb.* V, **1**, 365.]

β) Mit 6 Mol. NH_3 und x Mol. H_2O. β¹) Mit 1 Mol. H_2O. — *Bzw. Hexamminkobalti-(Luteokobalti-)Nitratchloroplatinat.* $[Co(NH_3)_6]NO_3(PtCl_6),H_2O$. — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, (1887) 420). [*Ds. Handb.* V, **1**, 309.]

β²) Mit 2 Mol. H_2O. — *Bzw. Aquopentamminkobalti-(Pentamminroseokobalti-)Nitratchloroplatinat.* $[Co(NH_3)_5(OH_2)]NO_3(PtCl_6),H_2O$. — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 52). BRAUN (*Unterss., Göttingen* **1862**, 14). [*Ds. Handb.* V, **1**, 339.]

A⁴. *Mit Schwefel. Kobaltiplatinisulfatchlorid-Ammoniake.* $Co_2Pt(SO_4)_2Cl_6$, xNH_3. *α) Mit 8 Mol. NH_3 und 4 Mol. H_2O.* — *Bzw. Diaquotetramminkobalti-(Tetramminroseokobalti-)Sulfatchloroplatinat.* $[Co(NH_3)_4(OH_2)_2]_2(SO_4)_2(PtCl_6)$. — JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* **2**, (1892) 297). [*Ds. Handb.* V, **1**, 352.]

β) Mit 10 Mol. NH_3 und 2 Mol. H_2O. β¹) Erstes Isomeres. — *Bzw. Sulfatopentammin(Sulfatopurpureo)kobalti-Chloroplatinat.* $[Co(NH_3)_5(SO_4)]_2(PtCl_6),2H_2O$. — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 271). [*Ds. Handb.* V, **1**, 394.]

β²) Zweites Isomeres. — *Bzw. Aquopentamminkobalti-(Pentamminroseokobalti-)Sulfatchloroplatinat.* $[Co(NH_3)_5(OH_2)]_2(SO_4)_2(PtCl_6)$. — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 79). [*Ds. Handb.* V, **1**, 343.]

γ) Mit 12 Mol. NH_3. — *Bzw. Hexamminkobalti-(Luteokobalti-)Sulfatchloroplatinat.* $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_2(PtCl_6)$. — KROK (*Acta Lund.* **1870**). (*Ds. Handb.* V, **1**, 312.]

B. *Platin, Kobalt und Brom.* B¹. *Kobaltoplatinibromid. Kobaltobromoplatinat.* $CoPtBr_6,12H_2O$. — Man sättigt H_2PtBr_6 mit $CoCO_3$ und läßt über H_2SO_4 verdunsten. — Karmoisinrote Kristalle. Trigonal. α = 106° 53′. (a : c = 1 : 0.6979.) Prismen von a{10$\bar{1}$} mit r{100}. (100) : (010) = *65° 50′. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1868**, 144; *Arch. phys. nat.* [2] **35**, (1869) 58 [I]). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 567). Positive Doppelbrechung. TOPSÖE u. CHRISTIANSEN (*Danske Skrifter* [5] **9**, (1873) 623; *Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, (1874) 42). D. 2.762; Mol.-Vol. 344.6. H. TOPSÖE (*Arch. phys. nat.* [2] **45**, (1872) 223 [III]). Aeußerst zerfließlich. — Gef. 50.20 % Br (ber. 50.37). TOPSÖE (I).

B². *Kobaltiplatinibromide-Ammoniake.* a) $Co_2Pt_3Br_{18},10NH_3,6H_2O$. — *Bzw. Aquopentamminkobalti-(Pentamminroseokobalti-)Bromoplatinat.* $[Co(NH_3)_5(OH_2)]_2(PtBr_6)_3,4H_2O$. — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 66). [*Ds. Handb.* V, **1**, 346.]

b) $CoPtBr_7,xNH_3$. *α) Mit 5 Mol. NH_3. α¹) Wasserfrei.* — *Bzw. Bromopentammin(Bromopurpureo)kobalti-Bromoplatinat.* $[Co(NH_3)_5Br](PtBr_6)$. — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **19**, (1879) 67). [*Ds. Handb.* V, **1**, 386.]

α²) Mit 3 Mol. H_2O. — *Bzw. Aquopentamminkobalti-(Pentamminroseokobalti-)Bromoplatinat.* $[Co(NH_3)_5(OH_2)]Br(PtBr_6),2H_2O$. — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 64). [*Ds. Handb.* V, **1**, 347.]

β) Mit 6 Mol. NH_3. — *Bzw. Hexamminkobalti-(Luteokobalti-)Bromidbromoplatinat.* $[Co(NH_3)_6]Br(PtBr_6),H_2O$. — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, (1887) 431). [*Ds. Handb.* V, **1**, 321.]

B³. *Kobaltiplatinichloridbromide-Ammoniake.* a) $CoPtClBr_6,5NH_3$. — *Bzw. Chloropentammin(Chloropurpureo)kobalti-Bromoplatinat.* $[Co(NH_3)_5Cl](PtBr_6)$. — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, (1878) 228). [*Ds. Handb.* V, **1**, 372.]

b) $CoPtCl_6Br,5NH_3$. — *Bzw. Bromopentammin(Bromopurpureo)kobalti-Chloroplatinat.* $[Co(NH_3)_5Br](PtCl_6)$. — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **19**, (1879) 60). [*Ds. Handb.* V, **1**, 384.]

c) $Co_2PtCl_6Br_4,8NH_3$. — *Bzw. Dibromotetrammin(Bromopraseo)kobalti-Chloroplatinat.* $[Co(NH_3)_4Br_2]_2(PtCl_6)$. — WERNER u. WOLBERG (*Ber.* **38**, (1905) 996). [*Ds. Handb.* V, **1**, 433.]

C. *Platin, Kobalt und Jod.* C[1]. *Kobaltoplatinijodid. Kobaltojodoplatinat.* $CoPtJ_6,xH_2O$. α) *Mit 9 Mol. H_2O.* — Aus H_2PtCl_6 und überschüssigem CoJ_2 neben H_2SO_4. — Trigonal. $\alpha = 72°2'$. (a:c = 1:1.8757.) r{100}, a{101}, d{110}, c{111}. (100):(010) = 103° 40', (100):(111) = *65° 13', (110):(101) = 79° 2', (110):(111) = 47° 17'. [S. a. GROTH (*a. a. O.*, 566).] H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1869, 91; *Arch. phys. nat.* [2] 38, (1870) 297 [II]). D. 3.618; Mol.-Vol. 326.2. TOPSÖE (III). Schwach zerfließlich unter Mattwerden der Kristallflächen und Verlust von J. — Gef. 64.55% J (ber. 64.52). TOPSÖE (II).

β) *Mit 12 Mol. H_2O.* — Trigonal. D. 3.048; Mol.-Vol. 408.1. TOPSÖE (III).

C[2]. *Kobaltoplatonitritjodid.* $CoPt(NO_2)_2J_2,8H_2O$. — Aus der aus $BaPt(NO_2)_2J_2$ und $CoSO_4$ erhaltenen in der Leere über H_2SO_4 zur Sirupdicke verdunsteten Lsg. Abpressen. — Schmutzig gelbe kleine dünne längliche, strahlig vereinigte Tafeln. Ziemlich luftbeständig; nach längerem Aufbewahren schwarz. Bei 100° völlig zersetzt. L. F. NILSON (*Ber.* 11, (1878) 191; *Nova Acta Upsal.* [3] 10, (1879) XVI, 21; *J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 191).

	Berechnet		NILSON. Gefunden	
Co	59	7.90	7.90	7.92
Pt	198	26.51	26.11	26.07
4/3CoO + Pt	278.38	37.25	36.87	36.84
2J	254	34.00	33.13	

III. Platin, Kobalt und Kohlenstoff. A. *Kobaltoplatooxalat.* $CoPt(C_2O_4)_2.8H_2O$. — Darst. bei $H_2Pt(C_2O_4)_2,2H_2O$ [S. 336]. — Kupferfarbige feine Nadeln. Verliert bei 100° 6 Mol. H_2O (gef. 18.55%, ber. 18.81). — Gef. 10.73% Co, 33.93 Pt (ber. 10.28, 33.97). H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) X, 34).

B. *Kobaltoplatocyanid.* $CoPt(CN)_4$. a) *Allein.* — Aus $K_2Pt(CN)_4$ und $Co(C_2H_3O_2)_2$. — Blau, noch feucht rot. Addiert im Eudiometer schnell, indem es hellrosa wird, 6 Mol. NH_3 (gef. 6.236 u. 6.219), behält in der Leere, indem es hellblau wird, 2 Mol. (gef. 1.974 u. 1.973) und nimmt in NH_3 von neuem 4 Mol. (gef. 4.189 u. 4.188) auf. W. PETERS (*Ber.* 41, (1908) 3184; *Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 172 [I]).

b) *Mit Ammoniak.* α) *Mit 2 Mol. NH_3.* — S. a. unter a). — *Bzw.* $Pt(CN)_2$, $[Co(NH_3)_2(CN)_2]$. — Man fällt die Lsg. von $CoCl_2$ in einem Gemisch von NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ mit $K_2Pt(CN)_4$. — Fleischrotes Kristallpulver. Verliert bei 120° wenig NH_3, bei 160° nur einige %. Beim starken Erhitzen unter weiterem NH_3-Verlust schön blau. Verglimmt bei beginnender Glühhitze langsam und hinterläßt 64.22% eines Gemenges von Co_3O_4 und Platin. W. KNOP u. G. H. E. SCHNEDERMANN (*J. prakt. Chem.* 37, (1846) 461).

β) *Mit 6 Mol. NH_3.* — S. unter a).

C. *Kobaltplatinrhodanide.* a) *Kobaltoverbindungen.* α) *Kobaltoplatorhodanid* [?]. — $K_2Pt(SCN)_4$ fällt Kobaltosalze nicht. G. B. BUCKTON (*Chem. Soc. Quart. J.* 7, (1854) 22 [I]; *J. prakt. Chem.* 64, (1855) 76).

β) *Kobaltoplatinirhodanid.* $CoPt(SCN)_6$. β[1]) *Allein.* — Aus $K_2Pt(SCN)_6$ und Kobaltosalzen, BUCKTON, $CoCl_2$. Trocknen bei 120°. PETERS (I, 182; *Ber.* 42, (1909) 4829). — Orangefarbig. BUCKTON; PETERS. Addiert ziemlich schnell, indem es dabei dunkelrot wird, im Eudiometer 14 Mol. NH_3 (gef. 13.63 u. 13.80), behält davon in der Leere 10 (gef. 10.20 u. 9.949) und nimmt dann von neuem 4 Mol. (gef. 4.002 u. 3.852) auf. PETERS. Von CH_3NH_2

werden langsam unter Violettfärbung aufgenommen 21 Mol. (gef. 20.99 u. 21.12 bzw. 20.99), in der Leere behalten (so grün) 6 Mol. (gef. 5.924 bzw. 6.338), in NH_3 von neuem aufgenommen 15 Mol. (gef. 15.11 bzw. 14.84). W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 199 [II]). Die entsprechenden Zahlen für die Aufnahme von $(CH_3)_2NH$ sind 18 Mol. (gef. 17.885 bzw. 17.86), 6 (gef. 6.130 bzw. 6.101), 11 (gef. 9.339 bzw. 11.70). PETERS (II, 205).

β²) Mit Ammoniak. — S. unter β¹).

β³) Mit Methylaminen. — S. unter β¹).

b) *Kobaltiplatinirhodanid-Ammoniak.* $Co_2Pt_3(SCN)_{18},12NH_3$. — *Bzw. Hexamminkobalti-(Luteokobalti-)Platinirhodanid.* $[Co(NH_3)_6]_2[Pt(SCN)_6]_3$. — A. MIOLATI (*Z. anorg. Chem.* 23, (1900) 243). [*Ds. Handb.* V, 1, 327.]

D. *Chlor enthaltende Verbindungen.* D¹. *Verbindungen von Kobaltplatinchloriden mit organischen Stoffen.* D¹,ᵃ. *Von normalen.* a) *Von Kobaltoplatochlorid,* $CoCl_2,PtCl_2$. *α) Mit 2 Mol.* $C_2H_4(NH_2)_2$. — S. $[Pt\{C_2H_4(NH_2)_2\}_2]CoCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 464.

β) Mit 4 Mol. C_5H_5N. — S. $[Pt(C_5H_5N)_4]CoCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 471.

b) *Von Kobaltiplatochloriden.* b¹) *Von* $2CoCl_3,3PtCl_2$. *α) Mit 6 Mol.* $C_2H_4(NH_2)_2$. — *Bzw. Triäthylendiaminkobalti-Chloroplatinit.* $[Co\,en_3]_2(PtCl_4)_3$. — S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 39, (1889) 13). [*Ds. Handb.* V, 1, 333.]

β) Mit 2 Mol. NH_3, *4 Mol.* $C_2H_4(NH_2)_2$ *und 4 Mol.* H_2O. — *Bzw. 1.6-Aquo-ammin-diäthylendiaminkobalti-Chloroplatoat.* $[(H_2O)(NH_3)Co\{C_2H_4(NH_2)_2\}_2]_2(PtCl_4)_3$, $2H_2O$. — Aus einer Lsg. des Bromids der Reihe auf Zusatz von K_2PtCl_4. — Hellbraune feine Kriställchen. Wegen der Schwerlöslichkeit nicht umkristallisierbar. — Gef. 7.74 % Co, 39.41 Pt, 9.48 N (ber. 8.00, 39.63, 9.50). A. WERNER (*Ann.* 386, (1912) 191).

b²) *Von* $CoCl_3,PtCl_2$. *Mit 1 Mol.* NH_3 *und 2 Mol.* $C_2H_4(NH_2)_2$. — *Bzw. Chloroammindiäthylendiaminkobalti-Chloroplatinit.* $[Co\,en_2(NH_3)Cl]PtCl_4$. — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 41, (1890) 457). [*Ds. Handb.* V, 1, 377.]

b³) *Von* $2CoCl_3,PtCl_2$. *α) Mit 4 Mol.* $C_2H_4(NH_2)_2$. — *Bzw. Dichlorodiäthylendiaminkobalti-Chloroplatinit. Trans- und Cis-Salz.* — S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 41, (1890) 440, 451). — [*Ds. Handb.* V, 1, 420, 418.]

β) Mit 4 Mol. $C_3H_6(NH_2)_2$. — *Bzw. Trans-Dichlorodipropylendiaminkobaltichlorid-Platochlorid.* — $[Copn_2Cl_2]_2PtCl_4$. — WERNER u. FRÖHLICH (*Ber.* 40, (1907) 2232). — [*Ds. Handb.* V, 1, 1497.]

c) *Von Kobaltiplatinichloriden.* c¹) *Von* $2CoCl_3,3PtCl_4$. *α) Mit 6 Mol.* $C_2H_4(NH_2)_2$ *und 12 Mol.* H_2O. — *Bzw. Triäthylendiaminkobalti-Chloroplatinat.* $[Co\,en_3]_2(PtCl_6)_3,12H_2O$. — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 39, (1889) 12). [*Ds. Handb.* V, 1, 333.]

β) Mit 2 Mol. NH_3, *4 Mol.* $C_2H_4(NH_2)_2$ *und 4 Mol.* H_2O. — *Bzw. Trans-Aquo-ammin-diäthylendiaminkobalti-Chloroplateat.* $[(H_2O)(NH_3)Co\{C_2H_4(NH_2)_2\}_2]_2(PtCl_6)_3$, $2H_2O$. — Man gibt zur gesättigten abgekühlten Lsg. des Bromids einige Tropfen Eisessig, hierauf eine Lsg. von H_2PtCl_6, saugt ab, wäscht mit A. und Ae. und trocknet. — Dunkelbraunroter kleinkristallinischer Nd. Swl. in W. — Gef. 6.89 % Co, 34.27 Pt, 8.22 N (ber. 6.99, 34.63, 8.30.) WERNER.

γ) Mit 4 Mol. NH_3, *4 Mol* $C_2H_4(NH_2)_2$ *und 12 Mol.* H_2O. — *Bzw. Trans-Diäthylendiamindiamminkobaltichlorid-Platinichlorid.* $[Co\,en_2(NH_3)_2]_2(PtCl_6)_3,12H_2O$. — WERNER (*Ann.* 351, (1907) 84). — [*Ds. Handb.* V, 1, 1461.]

c²) *Von* $CoCl_3,PtCl_4$. *Mit 1 Mol.* NH_3, *2 Mol.* $C_2H_4(NH_2)_2$ *und 1 Mol.* H_2O. — *Bzw. Chloroammindiäthylendiaminkobalti-Chloroplatinat.* $[Co\,en_2(NH_3)Cl](PtCl_6)$, H_2O. — S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 41, (1890) 457). — [*Ds. Handb.* V, 1, 377.]

c[3]) *Von* $2CoCl_3,PtCl_4$. *α) Mit 4 Mol. Alkylendiamin.* — *Bzw. Dichlorodialkylendiaminkobalti-Chloroplateat.* $[Co\{C_nH_{2n}(NH_2)_2\}_2Cl_2]_2(PtCl_6)$. — *α[1]) Mit* $C_2H_4(NH_2)_2$. — *Trans- und Cis-Salz.* — S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **39**, (1889) 22 u. **41**, (1890), 450). — [*Ds. Handb.* V, **1**, 420 u. 418.]

α[2]) Mit $C_3H_6(NH_2)_2$. 1. *Propylendiamin.* — WERNER u. FRÖHLICH (*Ber.* **40**, (1907) 2232). — [*Ds. Handb.* V, **1**, 1497.]

2. *Trimethylendiamin.* — Man versetzt die Lsg. von 1 g des Chlorids der Reihe in 30 bis 35 ccm W. mit 1 bis 15 Tropfen konz. HCl und 20 bis 25 Tropfen $PtCl_4$-Lsg. (1:10), läßt über Nacht stehen, filtriert, wäscht mit W. und A. und trocknet im Exsikkator. — Grüne, in W. swl. Kristalle. — Gef. 11.67% Co, 19.66 Pt, 36.97 Cl, 11.35 N (ber. 12.24, 20.23, 36.82, 11.62). A. WERNER mit G. LINDENBERG (*Ann.* **386**, (1912) 271).

β) Mit 8 Mol. C_5H_5N. — *Bzw. Dichlorotetrapyridinkobalti-Chloroplateat* $[Co(C_5H_5N)_4Cl_2]_2(PtCl_6)$. — WERNER u. FEENSTRA (*Ber.* **39**, (1906) 1544). [*Ds. Handb.* V, **1**, 422.]

γ) Mit 4 Mol. Phenanthrolin. — *Bzw. Trans-Dichlorodiphenanthrolinkobalti-Chloroplateat.* $[Co\ ph_2Cl_2](PtCl_6),9H_2O$. — Man gibt $PtCl_4$-Lsg. zur wss. Lsg. des Chlorids der Reihe, wäscht mit W. und trocknet auf Thon. — Orangegelber amorpher pulvriger Nd. Wird bei 80° hellgelb. Wl. in Wasser. C. GEISSLER (*Über Phenanthrolin-Metall-Verbb.*, *Dissert.*, *Zürich* (*Borna-Leipzig*) **1907**, 48).

	Berechnet	GEISSLER. Gefunden	
Pt	14	14.1	13.9
Cl	25.5	25.6	
H_2O	10.5	10.5	

D[1,b]. *Von basischem Kobaltokobaltiplatochlorid. Mit Aethylendiamin.* $Co_3Pt_2(OH)_4Cl_8,4C_2H_4(NH_2)_2,4H_2O$. — *Bzw. Tetraäthylendiamin-Diaquo-tetrolkobaltodikobaltichlorid-Platochlorid.* $]Co_3(OH)_4\ en_4(OH_2)_2](PtCl_4)_2,2H_2O$. — A. WERNER u. JANTSCH (*Ber.* **40**, (1907) 4430). [*Ds. Handb.* V, **1**, 1522.]

D[2]. *Kobaltiplatinnitritchloride-Aethylendiamin.* a) *Kobaltiplatonitritchlorid-Aethylendiamin.* $Co_2Pt(NO_2)_4Cl_4,4C_2H_4(NH_2)_2$. — *Bzw. Dinitrodiäthylendiaminkobalti-Chloroplatinit.* $[Co\ en_2(NO_2)_2]_2PtCl_4)$. — *Trans- und Cis-Salz.* — WERNER u. HUMPHREY (*Ber.* **34**, (1901) 1732, 1725). [*Ds. Handb.* V, **1**, 410, 408.]

b) *Kobaltiplatininitritchlorid-Aethylendiamin.* $Co_2Pt(NO_2)_4Cl_6,4C_2H_4(NH_2)_2$. — *Bzw. Dinitrodiäthylendiaminkobalti-Chloroplatinat.* $[Co\ en_2(NO_2)_2]_2(PtCl_6)$. — *Trans- und Cis-Salz.* — WERNER u. HUMPHREY (*a. a. O.*, 1732, 1725). [*Ds. Handb.* V, **1**, 410, 408.]

D[3]. *Kobaltiplatininitratchlorid-Phenanthrolin. Mit 2 Mol. Phenanthrolin.* — *Bzw. Cis-Dichlorodiphenanthrolinkobalti-Nitratochloroplateat.* $[Co\ ph_2Cl_2]_2Pt(NO_3)_2Cl_4$. — Man verreibt eine wss. Aufschlämmung des Nitrats der Reihe mit $PtCl_4$-Lsg., erwärmt auf dem Wasserbade, bis ein sichtbarer Umschlag der violetten Farbe in Braunviolett eintritt, filtriert, wäscht mit W. und trocknet auf Thon. — Grünlich graues amorphes in W. wl. Pulver. — Gef. 13.9% Pt, 14.8 Cl (ber. 13.6, 14.6). GEISSLER (*Dissert.*, 49).

D[4]. *Kobaltiplatinisulfitchlorid-Aethylendiamin.* $Co_2Pt(SO_3)_2Cl_6,4C_2H_4(NH_2)_2,4H_2O$. — *Bzw. Sulfitodiäthylendiaminkobalti-Chloroplateat.* $[SO_3Co\{C_2H_4(NH_2)_2\}_2]_2PtCl_6,4H_2O$. — Aus der Lsg. des Chlorids der Reihe durch 20%ig. $PtCl_4$-Lsg. — Braune sternartige Kriställchen, deren Menge beim Stehen bedeutend zunimmt; aus der Lsg. gelbe feine filigranartige kobaltfreie Kristalle. Zwl. in k. W. H. W. zers. A. WERNER mit M. POKROWSKA (*Ann.* **386**, (1912) 81).

	Berechnet	Werner mit Pokrowska. Gefunden	
Co	11.66	11.68	12.10
Pt	19.67	19.53	19.68
S	6.47	6.33	6.35
N	11.33	11.13	11.02

D[5]. *Kobaltiplatinchloridkarbonate-Ammoniak.* a) *Plato-Verbindung.* $Co_2PtCl_4(CO_3)_2,8NH_3$. — *Bzw. Karbonatotetramminkobalti-Chloroplatinit.* $[Co(NH_3)_4(CO_3)]_2(PtCl_4)$. — S. M. Jörgensen (*Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 286). [*Ds. Handb.* V, **1**, 450.]

b) *Platini-Verbindung.* $Co_2PtCl_6(CO_3)_2,8NH_3,2H_2O$. — *Bzw. Karbonatotetramminkobalti-Chloroplatinat.* $[Co(NH_3)_4(CO_3)]_2(PtCl_6),2H_2O$. — Jörgensen. [*Ds. Handb.* V, **1**, 450.]

D[6]. *Kobaltiplatochloridacetat-Ammoniak.* $CoPtCl_4(C_2H_3O_2),5NH_3$. — *Bzw. Acetatopentamminkobalti-Chloroplatoat.* $[Co(NH_3)_5(O.COCH_3)](PtCl_4)$. — A. Werner (*Ber.* **40**, (1907) 4111). [*Ds. Handb.* V, **1**, 1483.]

D[7]. *Kobaltiplatinchloridoxalate-Ammoniake.* a) *Plato-Verbindung.* $Co_2PtCl_4(C_2O_4)_2,8NH_3,1^1/_2H_2O$. — *Bzw. Oxalotetrammin-(Tetramminoxalopurpureo-)kobalti-Chloroplatinit.* $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]_2PtCl_4,1^1/_2H_2O$. — S. M. Jörgensen (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 433). [*Ds. Handb.* V, **1**, 452.]

b) *Platini-Verbindungen.* α) $Co_2Pt_2Cl_{12}C_2O_4,10NH_3,8H_2O$. — *Bzw. Aquopentamminkobalti-(Pentamminroseokobalti-)Oxalatchloroplatinat.* $[Co(NH_3)_5(OH_2)]_2(C_2O_4)(PtCl_6)_2,6H_2O$. — Jörgensen (*a. a. O.*, 427). [*Ds. Handb.* V, **1**, 349.]

β) $Co_2PtCl_6(C_2O_4)_2,xNH_3,yH_2O$. β[1]) *Mit 8 Mol. NH_3 und 1 Mol. H_2O.* — *Bzw. Oxalotetrammin (Tetramminoxalopurpureo)kobalti-Chloroplatinat.* $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]_2PtCl_6,H_2O$. — Jörgensen. [*Ds. Handb.* V, **1**, 453.]

β[2]) *Mit 10 Mol. NH_3 und 2 Mol. H_2O.* — *Bzw. Oxalopentammin (Oxalopurpureo)kobalti-Chloroplatinat.* $[Co(NH_3)_5(C_2O_4)]_2(PtCl_6),2H_2O$. — Jörgensen (*a. a. O.*, 427). [*Ds. Handb.* V, **1**, 398.]

D[8]. *Kobaltiplatoamidochloridacetat-Ammoniak. Basisch.* $Co_4Pt_3(OH)_2(NH_2)_2Cl_{12}(C_2H_3O_2)_2,12NH_3$. — *Bzw. Hexammin-μ-amino-ol-acetato-dikobaltichloroplatoat,*

$$[(NH_3)_3Co\begin{matrix}\diagup NH_2 \diagdown \\ \cdots OH \rightarrow \\ \diagdown \underset{\displaystyle\overset{|}{CH_3}}{OCO} \diagup\end{matrix}Co(NH_3)_3]_2(PtCl_4)_3.$$

— Durch Verreiben des Jodids der Reihe mit feuchtem AgCl und Vermischen des Chlorids mit K_2PtCl_4. — Hellrote stark glänzende Kriställchen. — Gef. 14.5% Co, 36.9 Pt, 3.01 C (ber. 14.46, 36.62, 2.97). A. Werner mit J. Fürstenberg (*Ann.* **375**, (1910) 102).

D[9]. *Kobaltiplatinchloridrhodanide-Ammoniak.* a) *Plato-Verbindung.* $CoPtCl_4(SCN),5NH_3$. — *Bzw. Isorhodanatopentamminkobalti-Chloroplatinit.* $[Co(NH_3)_5(SCN)](PtCl_4)$. — Werner u. Müller (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 109). [*Ds. Handb.* V, **1**, 389.]

b) *Platini-Verbindung.* $CoPtCl_6(SCN),5NH_3$. — *Bzw. Isorhodanatopentamminkobalti-Chloroplatinat.* $[Co(NH_3)_5(SCN)](PtCl_6)$. — Werner u. Müller. [*Ds. Handb.* V, **1**, 389.]

E. *Kobaltoplatinibromidcyanid.* $CoPtBr_2(CN)_4,5(?)H_2O$. — *Bzw. Bromplatinidcyankobalt.* $Co.(CN)_4.PtBr_2,5H_2O$. — Aus dem Ba-Salz und $CoSO_4$ in sehr verd. Lsg. — Rötliche kleine mkr. kubische, wohl reguläre Kristalle. Häufige Zwillingsbildung. Gibt nahe 145° Br ab, während das H_2O noch etwa zur Hälfte gebunden bleibt. Wl. selbst in Alkohol. N. O. Holst (*Lunds Årsskr.* [II] **10**, (1873) VI, 34).

	Berechnet	Holst. Gefunden	
Co	9.67	9.98	
Pt	32.30	32.05	
Br	26.23	25.27	25.12

F. *Kobaltiplatinchloridbromide-Aethylendiamin.* a) *Plato-Verbindung. Mit Ammoniak.* $CoPtCl_4Br,NH_3,2C_2H_4(NH_2)_2$. — *Bzw. Cis-Bromo-ammin-diäthylendiaminkobaltichloroplatoat.* $[Br(NH_3)Co\{C_2H_4(NH_2)_2\}_2]PtCl_4$. — Aus der Lsg. des Bromids der Reihe durch konz. K_2PtCl_4 beim Stehen. — Rötlichbraune, stark flimmernde in W. fast unl. Blättchen. A. Werner (*Ann.* **386**, (1912) 182). [Analysen fehlen.]

b) *Platini-Verbindung.* $Co_2PtCl_6Br_4,4C_2H_4(NH_2)_2,3H_2O$. — *Bzw. Trans-dibromodiäthylendiaminkobalti-Chloroplatinat.* $[Co\,en_2Br_2]_2(PtCl_6),3H_2O$. — Jörgensen (*J. prakt. Chem.* [2] **41**, (1890) 446). [*Ds. Handb.* V, **1**, 435.]

IV. Platin, Kobalt und die übrigen Metalle. A. *Kobaltiplatinichloridchromat-Ammoniak.* $Co_2Pt_2Cl_{12}(CrO_4),12NH_3$. — *Bzw. Hexamminkobalti-(Luteokobalti-Chloroplatinatchromat.* $[Co(NH_3)_6]_2(CrO_4)(PtCl_6)_2,5H_2O$. — Gibbs (*Proc. Am. Acad.* **11**, (1876) 28). [*Ds. Handb.* V, **1**, 327.)

B. *Kobaltitriamminplatiniwolframat* [?]. — S. bei $9Na_2O,PtO_2,20WO_3$ [S. 886].

C. *Kobaltitriamminplatinimolybdat* [?]. — S. unter $3(NH_4)_2O,2PtO_2,8MoO_3,12H_2O$ [S. 888].

D. *Platinkobalteisen.* — Für das System gilt dasselbe wie für Pt-Ni-Fe [S. 946]. Jänecke.

E. *Platin, Kobalt und Nickel.* a) *Platinkobaltnickelchrom.* — Mechanisch gut bearbeitbar und chemisch widerstandsfähig. W. u. R. Borchers (*D. R.-P.* 278908 (1913); *C.-B.* **1914** II, 1083).

b) *Platinkobaltnickelmolybdänchrom.* — Wie a). Borchers.

Platin und Kupfer.

A. *Platinkupfer.* a) *Das System.* — Nach den thermischen Unters.-Ergebnissen (t_1° Beginn, t_2° Ende der Kristallisation):

% Pt	0	10	20	30	40	50	60	70	100
t_1°	1080	1131	1146	1189	1257	1308	1388	1495	1744
t_2°		1095	1108	1142	1195	1247	1330	1443	

bilden Pt und Cu bis zu 70% Pt eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, die wahrscheinlich bis zu reinem Pt hinaufreicht. Auch durch die mkr. Struktur bewiesen. [Näheres und Abbildungen im Original.] Die Schmelzen neigen bei der ersten Kristallisation viel weniger zu Unterkühlungen als nach wiederholtem Erhitzen. Fr. Doerinckel (*Z. anorg. Chem.* 54, (1907) 336). Es sind also keine Verbb. vorhanden. G. Tammann (*Z. anorg. Chem.* 55, (1907) 293). Die etwas (wohl durch Unterkühlungen) unregelmäßige Kurve dürfte nicht vollkommen dem Gleichgewichte entsprechen, da die Legierungen nicht homogen waren. K. Bornemann (*Metall.* **6**, (1909) 333; *Die binären Metalllegierungen, Halle* **1909**, 43). Die auf At.-% bezogenen Kurven für das Erstarren und Verflüssigen sind beide konvex nach oben. Das Schmelzintervall der Mischung gleicher At.-Prozente liegt bei 1560° bis 1510°. E. Jänecke (*Z. physik. Chem.* **67**, (1909) 671). Das Vorhandensein nur einer Kristallart (feste Pt-Cu-Lsg.) wird bei 5% bis 21% Cu bestätigt durch die von Barus [s. unter b] bestimmten Temp.-Koeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit. W. Guertler

(*Metallographie, Berlin* **1912**, I, 112). — Aetzungen mit HNO_3 ergeben tiefe Furchen zwischen kissenartig hervorragenden Kristallen. Bei 2 % Pt ist das Maschenwerk u. Mk. recht grob (80 μ), bis 10 % feiner als bei der Ag-Legierung mit 10 % Au, bei 20 % so fein, daß das Gefüge feinkörnig erscheint. H. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier., Hamburg u. Leipzig* **1894**, 42).

b) *Einzelheiten über die Legierungen.* — Pt legiert sich mit Cu in sämtlichen Verhältnissen. C. KRUG (*Die Platinkupferlegierungen, Dissert., Leipzig* (*Berlin*) **1903**, 10). Die Vereinigung erfolgt bei Weißglut. A. F. GEHLEN (*Schw.* **20**, (1817) 353). Man schm. gleiche Teile vor dem Knallgasgebläse. E. D. CLARKE (*Gilb.* **62**, (1819) 339). Man schm. Cu auf Kohle vor dem Lötrohr, träge Pt-Blechschnitzel in die fl. Metallkugel ein und bläst weiter bis zum Gleichmäßigwerden (leicht). So mit 90 bis 99 % Cu. CL. WINKLER [nach Verss. von W. OHL] (*Z. anal. Chem.* **13**, (1874) 369). Man erhält 1/2 Min. fl. und läßt allmählich erkalten. Bei mehr als 10 % Pt muß die Knallgasflamme verwendet werden. KRUG (*Dissert.*, 17). Diese benutzt für platinreiche Legierungen auch BARUS. [Vgl. bei Platinblei, S. 928.] Die A.-Flamme genügt nicht. Feuererscheinung beim Schmelzen von Cu-Draht auf Platin. J. MURRAY (*Edinb. phil. J.* **4**, (1821) 203). [vgl. a. *J. Franklin Inst.* **1**, (1826) 316).] Man schm. chemisch reines Pt und Cu in Porzellanröhren aus schwer schmelzbarem Porzellan im Kohlenrohrkurzschlußofen in einer Atm. von sauerstofffreiem N zusammen. DOERINCKEL.

Legierungen mit 4 % Pt sind rosenrot, mit 10 % bis 12 % Pt bronzeartig, mit 15 % bis 20 % goldähnlich, mit 50 % Pt hellgrau, von 75 % Pt an kaum von der Farbe des reinen Pt unterscheidbar, KRUG (*Dissert.*, 11; genaue Zahlen S. 20); schon bei 40 % Pt rein weiß, DOERINCKEL; bei 50 % Pt blaßgelb, goldähnlich, CLARKE; bei 26 T. Cu auf 1 T. Pt rosenrot. GEHLEN. Spröder und weniger dehnbar als Cu. Dienen zur Herst. von Metallspiegeln und optischen Instrumenten. KRUG (*Dissert.*, 11). Weich; außerordentlich zähe. Härte 3 bis 4. DOERINCKEL. Bei 26 T. Cu auf 1 T. Pt geschmeidig, von feinkörnigem Bruche. GEHLEN. Bei 50 % Pt an spez. Gew. dem Au ähnlich, dehnbar, leicht feilbar. CLARKE. Bei 90 bis 99 % Cu etwas spröde. WINKLER (*a. a. O.*, 371). — Leicht flüssig. CLARKE. Die Schmelzen, besonders die mit mehr als 10 % Pt spratzen leicht beim Erstarren. KRUG (*Dissert.*, 20). Pt erhöht die Löslichkeit des H in geschm. Kupfer, A. SIEVERTS (*Z. Elektrochem.* **16**, (1910) 707), A. SIEVERTS u. W. KRUMBHAAR (*Ber.* **43**, (1910) 1681); setzt die des SO_2 herab, mehr als Au und noch mehr als Silber. A. SIVERTS u. E. BERGNER (*Z. physik. Chem.* 82, (1913) 257). — Thermo-EMK. von geschm. Pt gegen eine Legierung mit 5 % Cu bei 0° bis 1500° = — 1.3 t — 0.0024 t^2. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **102**, 819; *Wied. Ann. Beibl.* **10**, (1886) 416). Spez. elektrischer Widerstand bei 0° (s_0) und seine Temp.-Koeffizienten (α) von Legierungen verschiedener D. nach C. BARUS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **36**, (1888) 434):

D°.	20.68	20.60	18.80	20.92	19.56
s_0	31.8	33.6	63.6	25.3	53.6
$10^3 \times \alpha_0^{100}$	0.89	0.80	0.20	1.27	0.29
$10^3 \times \alpha_0^{357}$	0.83	0.72	0.20	1.14	0.16

[Folgerungen hieraus s. unter a).]

Sehr widerstandsfähig gegen oxydierende Einflüsse. KRUG (*Dissert.*, 11). Bei 50 % Pt luftbeständig. CLARKE. — HNO_3 [über ihre Einw. s. a. unter a)] ätzt Legierungen bis zu 50 % Pt, DOERINCKEL; löst aus Legierungen mit 90 bis 99 % Cu neben diesem (grüne bis gelbgrüne Lsgg.) auch Pt teilweise

und scheidet den andern Teil als sehr fein verteiltes Metall ab, das sich langsam absetzt. Aus Legierungen mit p % Cu werden x % Pt gel. von:

	HNO_3 von D. 1.398			
p % Cu	90.24	95.56	97.80	99.00
x % Pt	45.60	36.01	51.78	52.00
Durchschnitt		46.35		

	HNO_3 von D. 1.298			
p % Cu	89.89	95.22	97.57	98.85
x % Pt	26.57	33.87	40.32	41.27
Durchschnitt		35.56		

	HNO_3 von D. 1.190			
p % Cu	90.61	95.61	97.38	99.00
x % Pt	11.19	14.28	30.37	37.03
Durchschnitt		23.22		

	rauchende HNO_3 von D. 1.298	
p % Cu	89.80	94.78
x % Pt	51.16	40.81
Durchschnitt	45.98	

WINKLER. Die Löslichkeit des Pt wird durch die Konz. und Menge der HNO_3 nicht beeinflußt, wohl aber durch die Dauer der Einw. [Zahlen im Original]. KRUG (*Dissert.*, 22). Während die größere Menge des Cu durch HNO_3 leicht herausgelöst wird, bleibt selbst nach mehrstündigem Kochen ein Teil des Cu ungelöst, sodaß dieser wohl als chemische Verb. [s. unter c)] vorhanden ist. KRUG (*Dissert.*, 24, 27). Sd. HNO_3 von D. 1.201 greift Legierungen mit ungefähr 1.50 % bis 42 % Pt schnell an unter Zurücklassung eines schwarzen, sich schnell absetzenden Rückstands, wobei wechselnde Mengen Pt gelöst werden; Legierungen mit etwa 50 % Pt sehr wenig (die Säure wird hellblau; die Legierungen behalten ihre weiße Farbe und zerfallen nicht); solche mit 75 % Pt nicht (Säure farblos). Die Zahlenwerte [s. das Original] weichen bei verschiedenen Verss. stark voneinander ab. KRUG (*Dissert.*, 19).

c) *Verbindungen* [?]. α) *Allgemeines.* — [Bestehen nach der thermischen Analyse (vgl. unter a)) nicht.] Cu führt Pt in eine Verb. über, die unl. in HNO_3, l. in anderen Mitteln ist. A. VON DER ROPP (*Eine Unters. über die Oxydation des Pt durch HNO_3, . . . Dissert., Berlin* **1900**, 19).

β) PtCu [?]. — Bildet sich, wenn man Pt und Cu legiert, und wird dann in überschüssigem Cu gel. Für diese Annahme spricht das mkr. Gefüge der Legierungen [Abbildungen im Original]. Behandelt man eine Pt-Cu-Legierung 35 Stunden lang unter Luftabschluß und Durchleiten von H mit sd. HCl (D. 1.124), so hinterbleibt ein Rückstand mit 77.78 % Pt und 22.22 Cu, woraus sich ber. Pt : Cu = 1 : 1.13. Erhitzt man an der Luft, so bildet sich $CuCl_2$ und dieses löst dann auch [Zahlen im Original] das Pt, sodaß allmählich die gesamte Legierung verschwindet. KRUG (*Dissert.*, 32, 34, 36).

B. *Cupriplatonitrite.* a) *Normal.* $CuPt(NO_2)_4,3H_2O$. — Aus der Mutterlauge von b). — Lebhaft grüne sehr kleine Nadeln. Bei 100° völlig zers. Sll. in W. grün. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) VII, 27 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] **9**[a], (1877) XV, 73 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 260 [III]).

b) *Basisch.* $CuO,3CuPt(NO_2)_4,18H_2O$. — Durch starke Konz. der durch Zers. von $BaPt(NO_2)_4$ mit $CuSO_4$ erhaltenen Lsg. Abpressen. — Goldgelbe äußerst feine konzentrisch angeordnete Nadeln. Bei 100° unter Entw. rotgelber Dämpfe zers. Lösen in W. zers. unter B. einer grünen Fl. und eines dunklen Niederschlags. NILSON (I; II, 72; III).

a)	Berechnet	NILSON. Gefunden
Cu	12.71	11.88
Pt	39.64	40.49
CuO + Pt	55.55	55.37

b)	Berechnet	NILSON Gefunden
Cu	14.60	14.29
Pt	34.14	35.09
CuO + Pt	52.41	52.98

C. *Platin, Kupfer und Schwefel.* a) *Cupriplatoplatinisulfid.* $2CuS,2PtS,PtS_2$. *Bzw. Dicupriplatosulfoplatinat.* $[(CuS)_2(PtS)_2]PtS_2$. — Man übergießt frisch bereitetes $2Na_2S,2PtS,PtS_2$ mit verd. $CuSO_4$-Lsg. bei möglichstem Luftabschluß.

filtriert nach längerer Einw. die Kristalle ab, wäscht mit k. W. und trocknet bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade. — Haufen dunkelblaugrauer schwach glänzender Pseudomorphosen nach dem Na-Salz. Bei gewöhnlicher Temp. luftbeständig. Verglimmt beim Erhitzen unter Luftzutritt wie Zunder unter Entw. von SO_2 und SO_3 zu einem schwarzgrauen Gemenge von Pt und CuO. Gibt an sd. HCl und HNO_3 das Cu ab mit Hinterlassung dunkelstahlgrauer Nadeln. Selbst sd. Königswasser zers. nur unvollständig. R. SCHNEIDER (*Pogg.* **138**, (1869) 661; *J. prakt. Chem.* [2] **2**, (1870) 164).

			SCHNEIDER.	
2Cu	127.0	13.93	14.03	
3Pt	592.2	64.99	63.51	
6S	192.0	21.08		20.55
$Cu_2Pt_3S_6$	911.2	100.00		

b) *Cupriplatosulfit-Ammoniak.* $CuPt(SO_3)_2,2NH_3,5H_2O$. — S. $CuSO_3$, trans-$[Pt(NH_3)_2SO_3],5H_2O$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 528.

D. *Platin, Kupfer und Halogene.* D[1]. *Platin, Kupfer und Chlor.* a) *Cupriplatinchloride.* a[1]) *Cupriplatochlorid. Cuprichloroplatinit.* $CuPtCl_4,6H_2O$. — Man sättigt unreine H_2PtCl_4 mit $CuCO_3$, dampft ein, nimmt mit W. auf und läßt kristallisieren. — Olivenbraune, beinahe schwarze Kristalle von der Form der Co-Verb. [S. 947]. Luftbeständig. Schm. bei 100° im Kristallwasser und gibt dabei 5 Mol. H_2O [s. die Analysen] ab. Sll. in Wasser. NILSON (I, 15; II, 31; *J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 276).

			NILSON.	
Cu	63.5	12.41	11.25	11.97
Pt	198.0	38.71	39.00	38.55
4Cl	142.0	27.76	30.16	30.25
H_2O	18.0	3.52		
$5H_2O$	90.0	17.60	18.59	19.23
$CuPtCl_4,6H_2O$	511.5	100.00	100.00	100.00

a[2]) *Cupriplatinichlorid. Bzw. Cuprochloroplatinat.* $CuPtCl_6$. *α) Wasserfrei.* — Aus *β)* bei 180°. — Dunkelbraun. — NH_3 wird im Eudiometer schnell zu 18 Mol. (gef. 18.01 u. 18.11) unter kornblumenblauer Färbung aufgenommen, in der Leere zu 6 Mol. (gef. 5.957 u. 6.056) festgehalten, wobei das Prod. grünblau wird, und dann im Eudiometer wieder zu 12 Mol. (gef. 12.28 u. 12.29) addiert. [Spektographische Untersuchung des Prod. mit 12 Mol. NH_3 im Vergleich zu $CuCl_2.6NH_3$ s. im Original.] W. PETERS (*Ber.* **42**, (1909) 4831; *Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 176 [I]). Von den Methylaminen gibt bei derselben Behandlung CH_3NH_2, das unter Kornblumenblaufärbung schnell aufgenommen wird, während in der Leere ein dunkelgrünes Prod. bleibt, entsprechend die Zahlen 17 (gef. 17.40, 17.02 u. 17.14), 12 (gef. 11.97), 5 (gef. 5.110); $(CH_3)_2NH$: 12 (gef. 11.86), 6 (gef. 6.139), 6 (gef. 6.227); $(CH_3)_3N$: 2 (gef. 2.046 u. 2.044), 2 (gef. 1.748 u. 2.108), 0. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* **89**, (1914) 198, 204, 206 [II]).

β) Mit 6 Mol. H_2O. — Darst. wie bei der Mg-Verb. [S. 864], am besten in der Leere. — Blaß olivengrüne Kristalle von der Form des Mg-Salzes. Verwittert in der Leere bei zu langem Verweilen darin und färbt sich grüngrau. VON BONSDORFF (*Pogg.* **17**, (1829) 250; **19**, (1830) 337). Blaugrüne Nadeln. PETERS. Gewöhnlich bräunlichgrüne kleine gestreifte Prismen. Trigonal. $\alpha = 112° 2'$ (a : c = 1 : 0.5219). Prismen von a {10$\bar{1}$} mit r {100}. (100) : (010) = *53° 7'. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1868**, 154; *Arch. phys. nat.* [2] **35**, (1869) 58 [I]). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 563). D. 2.734; Mol.-Vol. 212.8. TOPSÖE (*Arch. phys. nat.* [2] **45**, (1872) 223 [II]). — In w. Winterluft haltbar, in Sommerluft

zerfließlich. VON BONSDORFF. Ungemein zerfließlich. Verliert bei 110° 4 Mol. H_2O (gef. 13.13 %, ber. 12.36). TOPSÖE (I). Formaldehyd oder Ameisensäure scheidet beim Kochen nur Spuren Pt ab. PETERS (I, 4829, 4834, bzw. 176, 185). — Gef. im Mittel 11.98 % Cu, 33.32 Pt, 36.12 Cl (ber. 10.90, 33.99, 36.57). TOPSÖE.

b) *Cuprihydroxychloroplatinate.* α) *Cupritetrachloroplatinat.* $CuPt(OH)_2Cl_4$. — Wird wie die Zn-Verb. [S. 905] erhalten. [Nähere Angaben fehlen.] A. MIOLATI (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1900) 458).

β) *Cupripentachloroplatinat.* $CuPt(OH)Cl_5$.(?) — Konnte nicht erhalten werden. A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 219).

c) *Cupriplatinchloride-Ammoniak.* c[1]) *Cupriplatochlorid-Ammoniak.* $CuPtCl_4$, $4NH_3$. α) *Tetramminplatocuprichlorid.* $[Pt(NH_3)_4]CuCl_4$. — S. bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 441.

β) *Tetrammincupriplatochlorid bzw. -chloroplatoat.* $[Cu(NH_3)_4]PtCl_4$. — 1. Man gießt in konz. Lsgg. H_2PtCl_6 zu $CuCl,xNH_3$. E. MILLON u. A. COMMAILLE (*Compt. rend.* **57**, (1863) 822; *Bull. soc. chim.* [2] **1**, (1864) 357 [I]). — 2. Man löst CuCl (leicht) in H_2PtCl_6 und fällt mit NH_3, wobei sich zuerst $Cu(OH)_2$, das sich bei überschüssigem NH_3 wieder löst, und dann die Verb. abscheidet. J. THOMSEN (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1867**; *J. B.* **1868**, 278; *Ber.* **2**, (1869) 669). — 3. Man versetzt wss. $(NH_4)_2PtCl_4$ in Anteilen mit ammoniakalischer Cuprisalz-Lsg. So am reinsten und schönsten. THOMSEN. — Violetter bis grauer kristallinischer Nd. aus vierseitigen Prismen. Trocken sehr beständig. MILLON u. COMMAILLE (I); THOMSEN. Bei 150° unverändert; bei höherer Temp. entweichen NH_4Cl, HCl und N, während CuCl und Pt zurückbleiben. THOMSEN. — Fast unl. in W.; wird erst durch langes Waschen teilweise zers. MILLON u. COMMAILLE (I); THOMSEN. Unl. in Alkohol. MILLON u. COMMAILLE (I). — KOH färbt grün, entwickelt reichlich NH_3 und bildet beim Kochen einen braunen Körper, der nach dem Waschen und Trocknen beim Erhitzen im Rohr verpufft, mit konz. H_2SO_4 Stickstoff entwickelt, an Ammoniak CuO abgibt und etwa die Zus. CuO,PtO,NH_3 hat (gef. 26.37 % CuO, 64.71 PtO, 6.54 NH_3; ber. 25.6, 68.92, 5.48). Bei sehr langem Kochen mit KOH unter Luftabschluß bildet sich auch ein brauner verpuffender Körper, aber von anderer Zus. NH_3 gibt beim Kochen unter Luftabschluß eine blaue Lsg. und einen braunen kupferfreien Körper, der $PtO,2NH_3$ enthält und CO_2 aus der Luft anzieht. Die blaue Lsg. entfärbt sich beim Kochen unter Abscheidung eines schwarzen (91.82 % CuO, 2.84 Pt, 4.63 NH_3 enthaltenden) Körpers. Das farblose Filtrat liefert beim Verdampfen zur Trockne einen Rückstand von NH_4Cl und $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. E. MILLON u. A. COMMAILLE (*Ann. Chim. Phys.* [4] **3**, (1864) 316 [II]). — H_2S fällt aus dem in W. verteilten Salz zuerst das Cu als CuS. Selbst wenn sehr wenig nicht zers. Salz vorhanden ist, weist die Fl. keinen freien H_2S auf; sie ist alkal. und enthält $(NH_4)_2PtCl_4$. Bei weiterem Zuleiten von H_2S und Erwärmen wird auch das gesamte Pt gefällt, sodaß die Fl. dann nur noch NH_4Cl enthält. THOMSEN. — Ll. [?, S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, *6. Aufl.*, III, 1388)] in verd. H_2SO_4. Konz. H_2SO_4 wirkt sehr heftig ein unter Abscheidung eines braunen, bei Zugabe von W. verschwindenden Pulvers. MILLON u. COMMAILLE (II). Ll. beim Erwärmen in verd. HCl. Aus dieser Lsg. fällt NH_3 die Verb. wieder, und zwar reiner, $(NH_4)_2CO_3$ bei vorsichtigem Zusetzen fast das gesamte Cu als basisches Cuprichlorid, während das rote Filtrat $(NH_4)_2PtCl_4$ enthält. THOMSEN.

			THOMSEN.	MILLON u. COMMAILLE (II).
Cu	63.5	13.47	13.26	13.65
Pt	198	41.99	42.25	41.24
4Cl	142	30.12	29.79	29.96
$4NH_3$	68	14.42	14.36	13.66
$CuPtCl_4,4NH_3$	471.5	100.00	99.66	98.51

c[2]) *Cupriplatinichlorid-Ammoniake.* $CuPtCl_6$, 6 bzw. $18NH_3$. — S. unter a[2], *α*) auf S. 958.

D[2]. *Cupriplatinibromid. Bzw. Cupribromoplatinat.* $CuPtBr_6,8H_2O$. — Entsprechend D[1], a[2], *β*). — Braune große Tafeln mit nicht spiegelnden Flächen. Rhombisch (?). a : b : c = 0.744 : 1 : 1.009 (korr.). Tafeln von b {010} mit m {110} und q {011}. (110) : (010) = *53° 24'; (011) : (010) = *44° 46'. [S. a. GROTH (*a. a. O.*, 565).] Die Kristalle sind äußerst zerfließlich und krist. nur aus syrupdicker Fl. Wird bei 100°, indem es zu braunrotem Pulver zerfällt, wasserfrei. — Gef. (im Mittel) 6.89% Cu, 22.40 Pt, 54.43 Br, 15.25 H_2O (ber. 7.17, 22.36, 54.21, 16.26). TOPSÖE (I, 144).

D[3]. *Cupriplatonitritjodid.* — *Wahrscheinlich basisch.* — Eine durch Zers. von $CuSO_4$ mit $BaPt(NO_2)_2J_2$ bei gewöhnlicher Temp. erhaltene Lsg. scheidet an der Luft und in der Leere ein schwarzes Prod. an der Oberfläche und an den Gefäßrändern ab, bis man endlich aus der konz. Lsg. ein Salz in grünen kleinen vierseitigen Prismen, hauptsächlich als Ausblühung an den Gefäßrändern erhält. Es ist innig mit dem schwarzen Nd. gemischt, enthält aber Cu, Pt, N_2O_3 und Jod. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] **10**, (1879) XVI, 24; *Ber.* **11**, (1878) 879; *J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 193).

E. *Platin, Kupfer und Kohlenstoff.* a) *Cupriplatooxalat.* $CuPt(C_2O_4)_2,6H_2O$. — $CuC_2O_4.C_2O_4Pt,6H_2O$. — Darst. s. S. 336. — Dunkelgraubraune kleine stabförmige Kristalle. Gibt über H_2SO_4 3 Mol. H_2O (gef. 9.04%, ber. 9.96) ab. — Gef. 11.19% Cu, 35.46 Pt (ber. 11.62, 35.98). H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **42**, (1885) X, 35).

b) *Cupriplatincyanide.* b[1]) *Cupriplatocyanide.* *α*) $CuPt(CN)_4$. — $KPt(CN)_4$ gibt mit Cuprisalzen einen grünblauen sehr starken Nd. GMELIN. — Vgl. a. unter *β*). — 1. Man fällt wss. $CuSO_4$ mit $K_2Pt(CN)_4$ und trocknet bei 120°, B. QUADRAT (*Ann.* **70**, (1849) 307 [II]), setzt zu einer Platocyanid-Lsg. (die analysierte Verb. aus dem angeblichen $K_{12}Pt_5(CN)_{22}$ dargestellt) ein Cuprisalz, filtriert den voluminösen, bald blau-, bald gelbgrünen Nd., der sich bei überschüssigem Cuprisalz in 24 Stunden klar absetzt, beim Vers. des Waschens durch Dekantieren sich aber fein verteilt, wäscht (schwierig wegen der gelatinösen Beschaffenheit) und trocknet. Zur Analyse bei 150° bis 180° zu trocknen, da die Verb. hartnäckig hygroskopische Feuchtigkeit festhält. A. SCHAFAŘIK (*Ber. Wien. Akad.* [II] **17**, (1855) 57; *J. prakt. Chem.* **66**, (1855) 412. — 2. Aus $KNaPt(CN)_4$ und $CuCl_2$. Man trocknet bei 100°. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 169) [I]). — Hellgrün [frisch gefällt], mit denselben Eigenschaften wie *β*). QUADRAT. Gras- bis lauchgrüne glänzende Bruchstücke [getrocknet] von matt berggrünem Pulver. SCHAFAŘIK. Grün. PETERS. Wird beim Glühen in verschlossenen Gefäßen tiefer grün, dann unter Entw. von CN braun und verglimmt schließlich bei Luftzutritt zu einem schwarzen Pulver. Dieses besteht wohl aus CuO und Platin. Sd. HNO_3 zieht kaum sämtliches Cu aus. Wiederholtes Abrauchen mit HNO_3 macht den geglühten Pt-Schwamm dicht. SCHAFAŘIK. Mineralsäuren wirken nicht ein, Alkalien und alkal. Erden zers. leicht unter Abscheidung von CuO. Cl bildet in der wss. Aufschwemmung sehr langsam grüne glänzende Kristalle von Cupriplatochloridcyanid. SCHAFAŘIK. Verhalten gegen NH_3 s. unter c, *γ*[1]).

			SCHAFAŘIK.		QUADRAT.
Cu	44	17.49			17.30
Pt	198	54.10	55.98	54.09	54.20
4CN	104	28.41			28.03
$CuPt(CN)_4$	366	100.00			99.53

β) $Cu_6Pt_5(CN)_{22}$.[?]. — Besteht nicht; ist dieselbe Verb. wie α). SCHAFAŘIK. — Man trägt in die wss. K-Salz-Lsg. [S. 797] $CuSO_4$ im Ueberschuß ein, wäscht gut aus und trocknet zur Analyse bei 140°. — Lichtgrüner Nd., nach dem Trocknen dunkelgrün. Unl. in k. und w. W., konz. HCl und verd. HNO_3. Alkalihydroxyde zers. unter B. der Alkalisalze. NH_3 löst mit lasurblauer Farbe zu b², γ²). H_2S fällt CuS unter Entw. von HCN, während in der stark sauren Fl. $H_2Pt(CN)_4$ zurückbleibt. — Gef. 19.4% Cu, 50.7 Pt (ber. 19.6, 50.8). B. QUADRAT (*Ann.* 63, (1847) 179).

b²) *Cupriplatinicyanid* [?]. — $K_2Pt(CN)_6$ fällt Cuprisalze grünweiß. KNOP.

c) *Cupriplatocyanid-Ammoniake.* α) *Mit fraglichem Ammoniakgehalt.* — Neben γ) gibt es noch eine Verb. [β)?] mit geringerem NH_3-Gehalt, die bei Anwendung von getrocknetem Cupriplatocyanid, B. QUADRAT (*Ann.* 70, (1849) 307 [II]), beim schnellen Eindampfen der Lsg., C. A. MARTIUS (*Über die Cyanverbb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen* 1860, 63), erhalten wird. — Kornblumenblaue feine nadelförmige Kristalle. QUADRAT (II).

β) $CuPt(CN)_4,2NH_3,H_2O$. — Man läßt das Gemisch von wss. $K_2Pt(CN)_4$ und von mit NH_3 übersättigtem $Cu(NO_3)_2$ einige Stunden stehen. — Dunkelblaue Nadeln. Färbt sich über H_2SO_4 schnell hellblau; bei 140° unter Verlust des H_2O und NH_3 (gef. 11.94%, ber. 12.44) grün. — Gef. 46.60% Pt, 15.14 Cu (ber. 47.37, 15.31). W. KNOP u. G. H. E. SCHNEDERMANN (*J. prakt. Chem.* 37, (1846) 461).

γ) $CuPt(CN)_4,4NH_3$. γ¹) *Wasserfrei.* — $CuPt(CN)_4$ addiert im Eudiometer sehr schnell, indem es dabei tief violett wird, 4 Mol. NH_3 (gef. 3.833 u. 3.900) und behält sie (gef. 3.894 u. 3.907) auch in der Leere. PETERS (I).

γ²) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Man digeriert $Cu_6Pt_5(CN)_{22}$ mit wss. NH_3 und läßt freiwillig verdunsten. — Lasurblaue große Nadeln. Verliert an der Luft allmählich H_2O und NH_3 und wird immer grüner, bis es wieder in die Ausgangs-Verb. übergegangen ist. Bei 100° wasserfrei. Sll. in W., A. und Ae. Säuren scheiden b¹, β) ab. QUADRAT (I, 180).

			QUADRAT.		
Cu	64	14.06		12.49	13.55
Pt	198	43.75		43.90	43.78
4CN	104	23.07		23.90	
$4NH_3$	68	15.08	18.57	13.72	14.31
H_2O	18	4.04			
$CuPt(CN)_4,4NH_3,H_2O$	452	100.00			

d) *Kupferplatinrhodanide.* d¹) *Cuproplatinrhodanide.* — Cuprosalze werden durch $K_2Pt(SCN)_4$ purpurschwarz, durch $K_2Pt(SCN)_6$ braun gefällt. G. B. BUCKTON (*Chem. Soc. Quart. J.* 7, (1854) 22 [I]; *J. prakt. Chem.* 64, (1855) 76 [II]).

d²) *Cupriplatinrhodanide.* α) *Cupriplatorhodanid.* $CuPt(SCN)_4$. α¹) *Allein.* — Aus $K_2Pt(SCN)_4$ und Cuprisalzen, BUCKTON (I; II, 71), $CuCl_2$. Trocknen bei 100°. PETERS (I, 173). — Purpurschwarz. BUCKTON. Braunschwarz. Addiert im Eudiometer in NH_3, indem es sich blau färbt, 8 Mol. NH_3 (gef. 7.802), behält in der Leere, indem es grünblau wird, 6 Mol. (gef. 5.876) und nimmt dann in NH_3 von neuem 2 Mol. (gef. 2.111) auf. PETERS (I, 173).

α²) *Mit Ammoniak.* — S. unter α¹).

β) *Cupriplatinirhodanid.* $CuPt(SCN)_6$. β¹) *Allein.* — Aus $K_2Pt(SCN)_6$, $2H_2O$ und einem Cuprisalz in der Kälte, BUCKTON (I; II, 70), und $CuCl_2$. Trocknen bei 100°. PETERS (I, 179). — Ziegelroter Nd., beim Kochen schnell schwarz. BUCKTON. Dunkelbraun. NH_3 wird im Eudiometer schnell

unter Schwarzbraun-, dann Olivfärbung aufgenommen, zusammen 15 Mol. (gef. 14.76 u. 15.015). In der Leere werden behalten 8 Mol. (gef. 8.097 u. 8.179), dann in NH_3 wieder addiert 7 Mol. (gef. 6.868 u. 7.104). PETERS (I, 179). Für CH_3NH_2, bei dessen Aufnahme die Verb. dickfl. und dunkelblau, zuletzt olivfarben wird, gelten entsprechend die Zahlen 23 (gef. 23.23), 6 (gef. 6.193), 17 (gef. 17.10); für $(CH_3)_2NH$:18 (gef. 17.88, 18.31 u. 18.77), 6 (gef. 5.801), 12 (gef. 12.175); für $(CH_3)_3N$: 4 bis 5 (gef. 4.658 u. 4.235), 3 (gef. 3.148 u. 3.066), 3 (gef. 2.957 u. 2.901). PETERS (II, 198, 204, 206). — L. in NH_3 zu einer grünen Fl., aus der HCl die Verb. dunkelbraun wieder abscheidet. BUCKTON.

β^2) *Mit Ammoniak.* — S. unter β^1).

β^3) *Mit Methylaminen.* — S. unter β^1).

e) *Cupriplatosulfat-Pyridin.* $CuPt(SO_4)_2,4C_5H_5N,8H_2O$. — S. $[Pt(C_5H_5N)_4]Cu(SO_4)_2,8H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 469.

f) *Cupriplatinchloride mit organischen Stoffen.* f[1]) *Von Platoverbindungen.* α) *Von* $CuCl_2,2PtCl_2$. *Mit Pyridin.* $CuPt_2Cl_6,8C_5H_5N,12H_2O$. — S. die Verb. $2[Pt(C_5H_5N)_4]Cl_2,CuCl_2,12H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 471.

β) *Von* $2CuCl_2,PtCl_2$. β^1) *Mit Aethylendiamin.* $Cu_2PtCl_6,2C_2H_4(NH_2)_2$. — S. $[Pt\{C_2H_4(NH_2)_2\}_2](CuCl_3)_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 465.

β^2) *Mit Pyridin.* $Cu_2PtCl_6,4C_5H_5N$. (?) — S. $[Pt(C_5H_5N)_4],(CuCl_3)_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 471.

f[2]) *Von Platoplatiniverbindung. Mit Aethylendiamin.* $6CuCl_2,7PtCl_2,PtCl_4,16C_2H_4(NH_2)_2,18H_2O$. *Bzw.* $3CuCl_2,3PtCl_2,PtCl_4,8C_2H_4(NH_2)_2,9H_2O$. — S. $[Pt\{C_2H_4(NH_2)_2\}_2]Cl_2,6[Pt\{C_2H_4(NH_2)_2\}_2]CuCl_4,[Pt\{C_2H_4(NH_2)_2\}_2Cl_2],18H_2O$ *bzw.* $3[Pt\{C_2H_4(NH_2)_2\}_2]CuCl_4,[Pt\{C_2H_4(NH_2)_2\}_2Cl_2]Cl_2,9H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 465.

f[3]) *Von Platiniverbindungen.* α) *Mit Methylaminen.* — S. unter D[1], a[2], α), S. 958.

β) *Mit Aethylendiamin.* $CuPtCl_6,2C_2H_4(NH_2)_2,H_2O$. — S. $[Pt\{C_2H_4(NH_2)_2\}_2Cl_2]CuCl_4,H_2O$ bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken), S. 678.

g) *Cupriplatinichloridcyanid.* $CuPtCl_2(CN)_4$. — Kleine quadratische Pyramiden. C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* 2, (1869) 203).

h) *Cupriplatoplatinibromid-Aethylendiamin.* $6CuBr_2,7PtBr_2,PtBr_4,16C_2H_4(NH_2)_2,16H_2O$. *Bzw.* $3CuBr_2,3PtBr_2,PtBr_4,8C_2H_4(NH_2)_2,8H_2O$. — S. die Verb. $[Pt\{C_2H_4(NH_2)_2\}_2]Br_2,6[Pt\{C_2H_4(NH_2)_2\}_2]CuBr_4,[Pt\{C_2H_4(NH_2)_2\}_2Br_2]Br_2,16H_2O$ *bzw.* $3[Pt\{C_2H_4(NH_2)_2\}_2]CuBr_4,[Pt\{C_2H_4(NH_2)_2\}_2Br_2]Br_2,8H_2O$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 466.

F. *Platin, Kupfer und die übrigen Metalle.* a) *Kupferplatinsilicide.* α) Cu_2PtSi. — Man schm. 30 g Cu_4Si mit 10 g Pt, pulvert den grauweißen ziemlich harten König, erwärmt mit 5%ig. HNO_3 und entfernt aus dem rückständigen schwärzlichen Pulver das weniger dichte Prod. durch feines Zerreiben. — Hellgrau. Ziemlich dicht. L. in Königswasser. — Die Analyse führt zu der Formel. E. VIGOUROUX (*Compt. rend.* **145**, (1907) 377; *Rev. sci.* [8] 7, (1907) 219; *J. Four él.* 267, (1908) 3).

β) $[Cu_{10}PtSi_4]$. — Man schm. 12 g Cu_4Si mit 3 g PtSi und behandelt mit 50%ig. HNO_3, die sehr geringe Spuren Cu entfernt. — Hellgrau. Sehr spröde. Königswasser greift schlecht an, HFl enthaltendes löst vollständig. — Gef. 67.20% Cu, 20.60 Pt. VIGOUROUX.

b) *Platinkupferchrom.* — Das System ist zu denen zu rechnen, bei denen eines der binären beschränkte Mischbarkeit in fl. Zustande hat. [Abbildung des wahrscheinlichen besonderen Typus im Original.] E. JÄNECKE (*Z. physik. Chem.* 67, (1909) 683).

c) *Cupriplatiniwolframat.* — S. bei $9Na_2O,PtO_2,20WO_3$ [S. 886].

d) *Platinkupfermangan.* — Die drei binären Mischungen, unter denen allerdings das Verhalten von Pt-Mn nicht bekannt ist, besitzen eine lückenlose Reihe von Mischkristallen und wahrscheinlich zwei Minima. JÄNECKE (*a. a. O.*, 678).

e) *Platinkupferzink.* — Wenn man 7 T. Pt mit 16 T. Cu in der Weißglut unter einer Decke von Borax und Kohle schm. und nach der Entfernung des Tiegels aus dem Feuer mit 1 T. Zn umrührt, so erhält man eine goldfarbige, höchst streckbare, nicht rostende, nur durch sd. HNO_3 angreifbare Legierung. Schon eine Spur ($^1/_{1000}$) Fe macht sie wenig geschmeidig. T. COOPER (*J. Franklin Inst.* 3, 198; *Dingl.* 25, (1827) 402. [Ohne Autorangabe in *Techniker* 8, (1885) 199 und von da in *C.-B.* 1885, 813 übergegangen.] — Man nimmt 1 T. Pt, 6 Cu, 1 Messing und 1 Zn. BURLE (*J. chim. méd.* 8, 1832, 557). — Als Ersatz für Au bei Schmucksachen dient besonders eine Legierung aus 15 T. Pt, 10 Cu und 1 Zn. KRUG (*Dissert.*, 11).

f) *Platinkupferzinnzinkarsen.* — Eine Legierung aus 60 T. Pt, 320 Cu, 166 Sn, 20 Zn, 10 As_2O_3 von D. 9.472 ist gelblichweiß, dichtkörnig, sehr spröde, sehr schön polierbar. COOPER; P. A. BOLLEY (*Dingl.* 129, (1853) 442).

g) *Platinkupfereisen.* — Das System gehört zu denen mit einem Umwandlungspunkt. [Abbildung des besonderen Typus im Original.] JÄNECKE (*a. a. O.*, 682). — Erhitzt man 31.8 g Pt, 66.6 g Cu und 31.8 g Fe bei der höchsten Temp. des Perrot'schen Gasofens unter 15 g Borax, so legieren sich Cu und Pt vollständig, mit Fe unvollkommen. Die homogenen Teile, die auf ihrer Oberfläche verfilzte, sich auch in benachbarten Höhlungen vorfindende Nadeln aufweisen, enthalten 19.65 % Pt, 72.92 Cu, 7.43 Fe. — Eine Legierung mit wenig Pt und ziemlich viel Fe bildet sich auch, wenn man ein aus einer Fe-Röhre und einem Platindraht bestehendes Thermoelement in geschm. Cu taucht. An dessen Oberfläche wird die Röhre und der Draht zerstört. — Bedeckt sich in wenig feuchter Luft mit Fe_2O_3 und $CuCO_3$. E. MAUMENÉ (*Bull. soc. chim.* [2] 47, (1887) 39).

h) *Platinkupfernickel.* — Die drei binären Mischungen, unter denen das Verhalten von Pt zu Ni allerdings nicht bekannt ist, besitzen eine lückenlose Reihe von Mischkristallen und vielleicht ein Minimum. JÄNECKE (*a. a. O.*, 678).

i) *Platinkupferkobalt.* — Das System gleicht wohl dem Pt-Cu-Fe. JÄNECKE.

Platin und Silber.

I. Platin und Silber allein, mit Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel.

A. *Platinsilber.* a) *Das System.* — Die thermische Unters. ergibt (p_1 = Gew.-, p_2 = At.-% Pt, t_1^0 bzw. t_2^0 = Temp. des Beginns bzw. Endes der Kristallisation, t_3^0 bzw. z = Temp. bzw. Zeitdauer (in Sekunden) des zweiten Haltepunkts):

p_1	p_2	t_1^0	t_2^0	$t_1^0-t_2^0$	t_3^0	z
0	0	962				
10	5.8	1045	993	52		
20	12.2	1120	999	121		
30	19.2	1181	1003	178		
40	27.0	1186	1008	178		
45	31.3	1186	1108	80		
50	35.7	1463			1184	25
60	45.5	1535			1184	30
70	56.5	1559			1186	15
80	69.0	1588			1180	25
90	83.3					
100	100	1744				

Die Kurve [s. im Original] hat zwei Aeste, auf deren einem feste Lsgg. von Ag in Pt, auf deren anderem solche von Pt in Ag mit der Schmelze im Gleichgewichte stehen. Am Ende der ersten Reihe von Mischkristallen.

die nach dem Anlassen nur eine einzige homogene Kristallart aufweisen [Näheres über das mkr. Gefüge mit Abbildungen im Original], steht ein Glied, dessen Zus. sehr nahe der Formel $PtAg_2$ (ber. 47.5 % Pt) entspricht. Von ihm an wird auch das mkr. Bild ein anderes. Das Prod. ist nicht unzers. schmelzbar, sondern zerfällt bei 1184° in eine Schmelze mit etwa 32 % Pt und Pt oder einen sehr platinreichen Kristall. Doch bleibt es unentschieden, ob in jenem Endglied der Mischkristalle eine chemische Verb. anzunehmen ist oder nicht. Fr. Doerinckel (*Z. anorg. Chem.* 54, (1907) 338). Der Zwischenraum zwischen Flüssigem und Festem am Schnittpunkte der Festen-Kurve mit der bei 1186° liegenden Peritektikalen des nonvarianten Gleichgewichtes zwischen den beiden gesättigten festen Lsgg. und der Schmelze muß enger sein als angegeben, da starke Zonenbildung in den Kristallen beobachtet wurde. W. Guertler (*Metallographie, Berlin* **1912**, I, 112). Ungenügende Gleichgewichts-Einstellung ist auf der Horizontalen bei 1184° und in der Kurve der beendeten Erstarrung für 55 bis 100 % Ag anzunehmen. Die Konz. der gesättigten Mischkristalle muß zwischen 55 und 50 % Ag liegen. K. Bornemann (*Die binären Metalllegierungen, Halle* **1909**, 50). Umwandlungspunkt 1185° bei 19 At.-% Pt (fl.), sowie 35 und 99 (Kristalle). E. Jänecke (*Z. physik. Chem.* 67, (1909) 673). Durch Zugabe von Pt in Mengen bis 3.55 % (2 At.-%) zu Ag steigt dessen Punkt der beginnenden Erstarrung schnell bis 990° [Abbildung der Kurve im Original], wie es der B. von Mischkristallen entspricht. C. T. Heycock u. F. H. Neville (*Phil. Trans.* [A] **189**, (1897) 95). Es bestehen keine Verbb. G. Tammann (*Z. anorg. Chem.* 55, (1907) 293). — Die Legierungen bilden von 10 % bis 57 % Pt eine Reihe fester Lsgg. mit mehreren Rk.- oder Umwandlungspunkten, in denen die ausgeschiedenen Kristalle auf den geschm. Teil wirken. Da die Rkk. nicht zu Ende gehen, treten mannigfaltige Prodd. auf. J. F. Thompson u. E. H. Miller (*J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 1131). Wird die Legierung mit 10.39 % Pt auf 1200° erhitzt, so ergibt sie beim Abkühlen Wärme-Entw. bei 1045° bis 1050°, viel größere bei 1000° (vollständiges Erstarren?). U. Mk. erscheinen Kristalle [Mikrophotogramme im Original] in einem gleichmäßigen Grunde (der dennoch vielleicht ein Eutektikum ist?). Die auf 1100° erhitzte Legierung mit 20.59 % Pt entwickelt beim Abkühlen stark Wärme bei 1085° und möglicherweise bei 995°. Bei diesem Punkte zeigt die Mikrostruktur weiße Dendrite in einer nicht zusammengesetzten Grundmasse. Die 31.46 %ige Legierung gibt nach dem Erhitzen auf 1300° Wärme-Entw. bei 1160° und schwache Anzeichen davon bei etwa 1230°. Gewöhnlich treten Unregelmäßigkeiten auf. Die grauen Kristalle in einer dunklen Grundmasse haben einen weißen Kern, der bei erneutem Schmelzen und sehr langsamem Abkühlen im Gasofen verschwindet. Dieselben Kristalle treten bei 37.89 % Pt auf. Diese Legierung liefert regelmäßig bei 1240° schwache und bei 1170° starke Hitze-Entw. (unter 1000° zweifelhaft). Die in der Mikrostruktur ähnliche 57.05 %ige Legierung zeigt nach dem Erhitzen auf 1400° Wärmewirkungen bei 1240°, 1180° und 1090°. Thompson u. Miller (*a. a. O.*, 1127). — Durch die Gestalt der Kurve für die Thermo-EMKK. gegen Pt, W. Broniewski (*Rev. Mét.* 7, (1910) 350), durch die Zahlen für die elektrische Leitfähigkeit und besonders durch deren Temp.-Koeffizienten [s. unter b, β)] wird bestätigt, daß sehr ausgedehnte feste Lsgg. vorliegen. Guertler (*a. a. O.*, 114). — Die Unregelmäßigkeiten beim Lösen von Platinsilber in HNO_3 [s. unter b, γ)] sind durch das Auftreten einer bestimmten Verb., die etwa 30 % Pt hat, Thompson u. Miller (*a. a. O.*, 1131), also etwa die Formel Pt_2Ag_3 aufweist, Guertler, zu erklären, A. von der Ropp (*Eine Unters. über die Oxydation des Pt durch HNO_3, wenn eine Legier. mit Ag usw., Dissert., Berlin* **1900**, 16), nicht. Guertler. Jene Annahme wird auch gestützt durch die ausgesprochene und zunehmende Härte und Sprödigkeit der über 30 % Pt aufweisenden Legierungen, Thompson u.

MILLER, durch die kristallinische Oberfläche des Korns und durch das Auftreten von skelettartigen Gebilden radial im Mittelpunkte zusammengewachsener Nadeln bei Zers. von an Pt nicht sehr reichen Körnern durch sehr verd. HNO_3. VON DER ROPP (*a. a. O.*, 18). [S. a. unter c)].

b) *Einzelheiten über die Legierungen.* α) *Darstellung.* — 1. Durch Zusammenschmelzen der Bestandteile. In der A.-Flamme nicht zu erhalten. Feuererscheinung beim Schmelzen von Ag-Draht auf Platin. J. MURRAY (*Edinb. phil. J.* 4, (1821) 203). Pt schm. mit Ag in sämtlichen Verhältnissen zusammen. H. RÖSSLER (*Chem. Ztg.* 24, (1900) 733). Man schm. Ag auf Kohle vor dem Lötrohr, trägt Pt-Blechschnitzel in die fl. Metallkugel ein und bläst weiter bis zum Gleichmäßigwerden (leicht). So mit 90% bis 99% Ag. CL. WINKLER [nach Verss. von W. OHL] (*Z. anal. Chem.* 13, (1874) 369). Man schm. die Metalle auf einer Kuppe von Knochenasche in der Reduktionsflamme einer Gebläselampe, legiert und läßt in H erkalten. V. STROUHAL u. C. BARUS (*Abh. Böhm. Ges.* [6] 12, (1884), *Math.-naturw. Kl* Nr. 14, 7). Erhitzen im Knallgasgebläse wie bei Platinblei [S. 928]. BARUS. Man schm. Ag im Thontiegel im Fletcher-Ofen, trägt Pt ein (stückweise oder für die Legierungen von 40% Pt ab als Schwamm, der in aschefreies Filtrierpapier gewickelt ist), erhitzt noch 5 Min., läßt unter heftigem Schütteln erkalten, schm. wieder 2 bis 3 Min., schüttelt, wiederholt dies mehrmals, bringt den König in umgekehrter Lage in den Tiegel, schm. und schüttelt wiederholt wie vor. THOMPSON u. MILLER (*a. a. O.*, 1119). Man schm. im Rohr aus schwer schm. Porzellan unter Durchleiten von sauerstofffreiem N im Kohlenrohrkurzschlußofen. DOERINCKEL. Wenn man Platinerz mit CaO durch das O-Gebläse im Kalkofen eingeschm. hat [vgl Darst. 4. auf S. 25], fügt man die dreifache Menge des Pt an Ag hinzu und gießt die möglichst homogene Legierung zu einer Platte aus. [Scheidung durch HNO_3 s. im Nachtrage zur Pt-Gewinnung.] ROPP (*Dissert.*, 36). — 2. Schon durch Druck kann Legierung eintreten, wenn man nach ROMNA einen mit Ag elektrolytisch überzogenen feinen Platindraht durch das Zieheisen zieht. W. SPRING (*Ber.* 15, (1882) 596). — 3. Durch Erhitzen von $Ag_2Pt(NO_2)_4$ im einseitig geschlossenen Glasrohr. E. PŘIWOZNIK (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* 38, (1890) 396). — 4. B. einer Legierung mit 18.78% Pt s. unter Pt, Hg und Ag [S. 992].

β) *Physikalische Eigenschaften.* — Ag wird durch Aufnahme von Pt weniger weiß, weniger streckbar und härter. D'ARCET (*Ann. Chim.* 89, (1814) 135). Legierungen mit 90% bis 99% Ag sind weiß, auf der Oberfläche gestrickt und wenig dehnbar. WINKLER (*a. a. O.*, 371). Härte und Walzbarkeit sind bei den Legierungen mit 10% und 20% Pt sehr ähnlich wie beim Ag. Die Legierung mit 31% Pt schneidet sich schwieriger als die vorhergehenden, ist aber noch verhältnismäßig weich. Die Härte nimmt dann mit wachsendem Gehalt an Pt schnell zu. Noch mehr tritt dies bei der Häufigkeit zutage, mit der diese Legierungen vor dem Walzen angelassen werden müssen. Die mit 57% Pt ist nicht mehr walzbar. THOMPSON u. MILLER (*a. a. O.*, 1122). Die Härte der Legierungen mit 10, 20 und 30% Pt ist ungefähr gleich und kaum größer als die der Bestandteile. Von 40% Pt an steigt sie langsam an und ist bei 70% Pt etwas größer als die des Kalkspats. DOERINCKEL (*a. a. O.*, 344). Nur Legierungen mit niedrigem Gehalt an Pt sind zu verarbeiten. Die Zugfestigkeit nimmt beim Ausglühen bis 400° zu, dann bis 700° sehr schnell ab. Im einzelnen [Zahlen nach dem Diagramm im Original]:

t°	0	350	400	500	600	700	900
25% Pt	51	51	53	45	35.5	34	33
33% Pt	59	60	62	60.5	50.5	41	39

W. GEIBEL (*Z. anorg. Chem.* 70, (1911) 253). Die Legierungen werden zu Platten,

Haken und Nieten für künstliche Gebisse verwendet. H. Bush (*Centralztg. Opt. Mech.* 2, 30; *Dingl.* **240**, (1881) 216). D_4. nach Thompson u. Miller (*a. a. O.*, 1123):

% Pt	0	10.39	20.59	31.46	37.89	57.05
D_4.	10.61	11.17	11.80	12.57	13.19	14.25

— Ausdehnung einer Legierung mit 66.6% Ag (oder 19.65 Vol.-% Pt) durch die Wärme: $V_t = V_0 (1 + 10^{-4}\ 0.4246\ t + 10^{-6}\ 0.0322\ t^2)$, $L_t = L_0 (1 + 10^{-4}\ 0.1415\ t + 10^{-6}\ 0.0107\ t^2)$. Ist $V_0 = 1$, so V_{100} gef. 1.004568 (ber. 1.005207). A. Matthiessen (*Phil. Trans.* **156**, (1866) 861 [I]; *Pogg.* **130**, (1867) 68, 71, 73 [II]). Wärmeleitfähigkeit (λ) nach F. A. Schulze (*Physikal. Z.* **12**, (1911) 1028; *Verh. d. physik. Ges.* **13**, (1911) 861):

% Pt	0	10	25	30	33
λ	4.08	0.98	0.38	0.31	0.30

Bei ruhigem Schmelzen der Legierung setzt sich ein an Pt angereichertes Gemisch zu Boden. D'Arcet. — Zusammenhang der Abhängigkeit des Lichtemissionsvermögens von der Temp. mit dem Temp.-Koeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit: E. Hagen u. H. Rubens (*Ber. Berl. Akad.* **1909**, 478). Feste Lsgg. von Pt in Ag bei der Photographie: H. Weisz (*Z. physik. Chem.* **54**, 305; *C.-B.* **1906** I, 808). — Die Thermo-EMK. ist stark abhängig von der Erhitzungsdauer, erreicht aber nach zweistündigem Erhitzen auf 700° bis 800° unveränderliche Endwerte. Geibel. Diese sind gegen Pt in Millivolt [Diagramm im Original; die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Anfangswerte] nach Geibel:

Legierung mit % Pt	100°	200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°	900°
10	+0.2	+0.4	0.7	(1.3)1.0	(1.8)1.5	(2.45)2.1	(3.15)2.8	(3.85)3.6	(4.7)4.5
25	−0.2	−0.4	0.7	1.1	(1.4)1.6	(1.8)2.1	(2.3)2.6	(3.0)3.2	3.8
30	−0.4	−0.8	1.4	(2.0)2.1	(2 6)2.8	(3.5)3.7	(4.5)4.7	(5.5)5.7	(6.6)6.8
33	−0.5	−1.0	1.6	(2.2)2.5	(3.0)3.4	(3.9)4.3	(5.0)5.4	(6.3)6.6	(7.8)7.9

Thermo-EMK. einer Legierung mit 35% Ag: Knott u. Mc Gregor (*Trans. Edinb. Soc.* **28**, (1877/78) 321); auch bei G. Wiedemann (*Die Lehre von der Elektric.*, *2. Aufl.*, *Braunschweig* **1894**, II, 285). Thermo-EMKK. (e) bei den Tempp. t und T der Lötstellen gegen weiches Ag in Mikrovolt nach Strouhal u. Barus (*a. a. O.*, 8):

2 Vol.-% Pt			5 Vol.-% Pt			10 Vol.-% Pt		
t	T	e	t	T	e	t	T	e
16.5	85.6	−306.8	15.8	78.6	−413.0	17.1	90.6	−604.4
16.6	75.7	−261.3	15.9	69.3	−346.3	17.1	79.1	−498.3
16.7	64.1	−206.7	15.9	60.9	−288.2	17.1	68.3	−405.2
16.7	53.6	−159.1	16.0	52.3	−230.1	17.1	55.4	−296.8
16.8	43.1	−111.7	16.1	45.8	−186.4	17.1	45.2	−213.8
16.8	36.3	− 82.4	16.1	37.5	−132.9	17.2	35.2	−134.4

15 Vol.-% Pt			15 Vol.-% Pt			15 Vol.-% Pt		
t	T	e	t	T	e	t	T	e
16.1	90.2	−710.6	16.2	62.9	−425.6	16.3	43.4	−239.4
16.1	74.0	−539.7	16.2	52.4	−324.9	16.3	36.2	−174.0

Die Zahlen weichen wenig von den nach $e = a(T - t) + b(T^2 - t^2)$ ber. ab, wenn a(b) bei 2% Pt − 3.95(− 0.0051), 5% − 5.72(−0.0090), 10% −6.77(− 0.0134), 15% − 7.90(−0.0158). Strouhal u. Barus. Aus diesen Angaben ergibt sich nach Broniewski die Thermo-EMK gegen Pt bei 0° [Zahlen nach der hyperbolischen Kurve im Original]:

Vol.-% Ag	2	5	10	15
e	−1.5	−3	−4.2	−5.5

Thermo-EMK gegen Cu: J. Klemenčič (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **97**, (1888) 838; *Wied. Ann. Beibl.* **13**, (1889) 89). Temporär gedehnte Pt-Ag-Legierung ist thermoelektromotorisch negativ gegen ungedehnte. H. Tomlinson (*Proc. Roy. Soc.* **37**, (1885) 386; *Wied. Ann. Beibl.* **10**, (1886) 114).

Die Kurve der elektrischen Leitfähigkeit zeigt, wie die der Dehnbarkeit, bei 33% Pt einen Knick. A. Matthiessen (*J. Chem. Soc.* **20**,

(1867) 201). Leitfähigkeit einer Legierung mit 66.6 % Ag (oder 16.95 Vol.-% Pt) 6.70 (Ag = 100) (ber. 83.60), MATTHIESSEN (I; II, 75); hart gezogener Legierungen (Ag hart gezogen = 100) nach A. MATTHIESSEN u. C. VOGT (*Phil. Trans.* **154**, (1864) 179; *Pogg.* **122**, (1864) 19):

Vol.-% Pt	
19.65	$6.696 - 0.00221\,t + 0.000\,001393\,t^2$
5.05	$18.031 - 0.01395\,t + 0.000\,01182\,t^2$
2.51	$31.640 - 0.03936\,t + 0.000\,03642\,t^2$.

Danach Abnahme der Leitfähigkeit von 0° bis 100° in Prozenten der Leitfähigkeit bei 0°: 3.10, 7.08, 11.29 (ber. 3.21, 7.25, 11.88). WIEDEMANN (I, 480). Widerstand für cm/qcm bei 0° (s_0) und Temp.-Koeffizient (α) in Mikrohm nach STROUHAL u. BARUS (*a. a. O.*, 12):

Vol.-% Pt	0	2	5	10	15
s_0	1.492	4.60	9.11	15.46	22.63
α_0^{15}	0.00398	0.00130	0.0072	0.0043	0.0033.

umgerechnet aus den Angaben von MATTHIESSEN u. VOGT von STROUHAL u. BARUS:

Vol.-% Pt	0	2.51	5.05	19.65
s_0	1.5623	4.938	8.664	23.331
s_{100}	2.1831	5.566	9.325	24.075
a_0^{100}	0.003974	0.01272	0.0763	0.0319;

nach C. BARUS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **36**, (1888) 434) an Legierungen verschiedener D.:

D°. .	21.16	20.99	19.40
s_0	19.1	22.3	34.0
$10^3 \times \alpha_0^{100}$	1.80	1.46	1.02
$10^3 \times \alpha_0^{357}$	1.61	1.02	0.71

Widerstand für m/qmm [bei welcher Temp.?] in Ohm nach A. H. NELSON bei THOMPSON u. MILLER (*a. a. O.*, 1122):

% Pt	0	10.39	20.59	31.46	37.89
s	0.0217	0.0918	0.1814	0.2914	0.3110

Elektrische Leitfähigkeit ($\varkappa$ gef., $\varkappa_m$ ber. nach der Mischungsregel) [Kurven *a. a. O.*, 66, 78] und Temp.-Koeffizient (P gef., P_m ber. nach $P_m = P\frac{\varkappa_m}{\varkappa} = 29 \pm 2$) auf Grund der Angaben von MATTHIESSEN (*Rep. Brit. Assoc.* **1863**, 127), MATTHIESSEN u. VOGT (*Pogg.* **122**, (1864) 19) [100°] sowie DEWAR u. FLEMING (*Phil. Mag.* [5] **34**, (1892) 326; **36**, (1893) 271) nach W. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 72):

Vol.-%		Leitfähigkeit		Temp.-Koeffizient	
Pt	Ag	$\varkappa \times 10^4$	$\varkappa_m \times 10^4$	P	P_m
19.65	80.35	4.32	3.10	39.54	28.3
16.1	83.9	3.17	2.21	57.5	40.0
16.1	83.9	3.73	2.08	57.5	32.1
5.05	94.95	11.18	7.08	45.18	28.6
2.51	97.49	18.72	11.29	46.16	27.9

Ber. elektrischer Widerstand und Temp.-Koeffizient bei 33.4 % Pt: UPPENBORN (*C.-B. Elektrot.* **7**, 564; *Wied. Ann. Beibl.* **10**, (1886) 772). Der Widerstand ist unabhängig von der Wechselzahl (bei 10 bis 980 Wechseln in der Sekunde), sowohl bei + 100° als auch bei der Temp. der fl. Luft. R. S. WILLOWS (*Phil. Mag.* [6] **12**, (1906) 604; *C.-B.* **1907** I, 225). Zunahme durch Dehnung: H. TOMLINSON (*Proc. Roy. Soc.* **26**, (1877) 401; *Wied. Ann. Beibl.* **2**, (1878) 44). Der Widerstand nimmt mit der Zeit

etwas ab, durch Drehung und Torsion zu; Verhältnis vor: nach dem Glühen (bei 16.5°) = 1 : 1.01393. KLEMENČIČ. Abhängigkeit des Widerstandes von der Temp. [s. a. vorher] bei einer Legierung mit 66 % Ag, bezogen auf den cm-Würfel in B.-A.-Einheiten (= je $^1/_{1\cdot01349}$ Ohm) (in der Annahme, daß 1 cm-Würfel bei 100° auch 1 cm-Würfel bei — 182° bleibt) nach J. DEWAR u. J. A. FLEMING (*Phil. Mag.* [5] **34**, (1892) 326):

t°	99.3	18.35	1	—80	—100	—182
10^9 Ohm	27400	26905	26824	26311	26108	25537

Bei 0°: 31582, bei — 81.9°: 30964, bei — 106.1°: 30790, bei — 197.1°: 30173; Temp.-Koeffizient = 0.000243. J. DEWAR u. J. A. FLEMING (*Phil. Mag.* [5] **36**, (1893) 271). Leitfähigkeit einer Legierung mit 35 % (21.1 Vol.-%) Pt: $\lambda = \lambda_0 (1 - 34802 \times 10^{-8} t + 40178 \times 10^{-11} t^2)$. KNOTT u. MC GREGOR. Abhängigkeit des Widerstandes von abwechselndem Erwärmen und Abkühlen infolge der dadurch hervorgerufenen stationären Modifikationen für eine Legierung von 2 T. Ag und 1 T. Pt: H. CHEVALLIER *Compt. rend.* **130**, (1900) 120, 1612; **131**, (1900) 1192). Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit λ [S. 966] zur elektrischen (aus den Angaben von GEIBEL auf 25° ber.) Leitfähigkeit $\varkappa$ nach F. A. SCHULZE:

% Pt	0	10	25	30	33
$\varkappa \times 10^4$	57.35	12.72	4.23	3.22	3.05
$\lambda/\varkappa \times 10^7$	69	77	90	95	106

γ) *Chemisches Verhalten.* — Zerstäuben durch den Strom einer Leidener Batterie trennt die Legierung in ihre Bestandteile. F. BRAUN (*Ann. Phys.* [4] **17**, (1905) 359). — Legierungen mit höherem Gehalt an Pt (40 bis 50 %) spratzen nicht merklich. THOMPSON u. MILLER (*a. a. O.*, 1121). — Beim Abtreiben nimmt mit steigendem Gehalt an Ag die Menge des zurückgehaltenen Pt ab, die des sich lösenden zu. W. J. SHARWOOD (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, 412; *C.-B.* **1904** II, 268). — Eine Legierung aus 1 At. Pt und 4 At. Ag (31.09 % Pt) nimmt bei Zimmertemp. allmählich die fünffache Menge Hg auf unter Zerbröckeln. [Weiteres unter e) auf S. 992.] J. W. MALLET (*Proc. Roy. Soc.* [A] **80**, 83; *C.-B.* **1908** I, 1033). — HNO_3 löst mit dem Ag immer etwas Pt, GRAF VON SICKINGEN (*Verss. über Platina* **1782**) bei B. KERL in MUSPRATT (*Techn. Chem.*, *4. Aufl.*, *Braunschweig* **1900**, VII, 255), D'ARCET, und hinterläßt ein Ag enthaltendes schwärzlichbraunes Pulver. Der durch Eindampfen des Filtrats erhaltene Rückstand löst sich nach mäßigem Erhitzen bis auf etwas gelblichbraunes Pulver in wenig W. Beim Verd. der Lsg. entsteht ein weißer Nd. Die davon abgegossene Fl. setzt allmählich gelbe Flocken ab, vielleicht von einem basischen Silberplatininitrit [S. 971], die vollständig l. in NH_3, größtenteils l. in HNO_3 und Essigsäure sind. HOW (*Chem. Soc. Quart. J.* **7**, 48; *J. B.* **1854**, 366). Die Löslichkeit des mit hinreichend viel Ag legierten Pt in HNO_3 hängt mit der B. von $Ag_2Pt(NO_2)_4$ zusammen. E. PŘIWOZNIK (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **43**, (1895) 274). Der Rückstand vom Lösen hat kolloide Natur, THOMPSON u. MILLER (*a. a. O.*, 1129), und explodiert beim Trocknen auf dem Filter und Verbrennen im Porzellantiegel bei etwa 200°. A. VON DER ROPP (*Dissert.*, 13); THOMPSON u. MILLER. Verd. HNO_3 greift die Legierungen mit steigendem Pt-Gehalt immer schwerer an. Schon bei 50 % Pt ist ihre ätzende Wrkg. sehr gering. Während ein Schliff mit 60 % Pt nach schnellem Abkühlen leicht von konz. HNO_3 angegriffen wird, ist er nach sechsstündigem Erhitzen auf 1180° viel widerstandsfähiger. DOERINCKEL (*a. a. O.*, 344). Aus sehr silberreichen Legierungen wird mit dem Ag etwas (etwa 10 %) Pt gel., H. ROSE mit R. FINKENER (*Handb. anal. Chem.*, *6. Aufl.*, *Leipzig* **1871**, II, 226), bei 90 % bis 99 % Ag viel mehr Pt, und zwar um so reichlicher, je weniger Pt die Legierung enthält, doch ohne Gesetzmäßigkeit. Man erhält unter Abscheidung von schwarzem fein pulvrigen Pt gelbe Lsgg. Aus Legierungen mit p % Ag werden x % Pt gel. von:

HNO_3 von D. 1.398				
p % Ag	90.83	95.42	97.57	99.24
x % Pt	56.95	69.28	62.12	75.00
Durchschnitt		65.84		

HNO_3 von D. 1.298				
p % Ag	90.24	94.96	97.95	99.06
x % Pt	44.43	57.46	61.40	70.00
Durchschnitt		57.82		

HNO_3 von D. 1.190				
p % Ag	89.84	94.59	97.39	98.96
x % Pt	69.33	50.66	69.23	75.86
Durchschnitt		66.27		

rauchender HNO_3 von D. 1.298		
p % Ag	90.44	94.92
x % Pt	37.45	35.23
Durchschnitt	36.34	

Winkler. Je mehr Pt vorhanden ist (namentlich oberhalb 15 %), desto schwerer erfolgt die Einw. der HNO_3 [s. a. Thompson u. Miller weiter unten], desto größer muß die Konz. der HNO_3 sein und desto höhere Tempp. sind notwendig. [Zahlreiche Einzelheiten und Zahlenangaben im Original.] Ropp (*Dissert.*, 7). Im übrigen treten in den gel. Mengen Pt keinerlei Gesetzmäßigkeit auf. Die Ergebnisse werden durch geringe Aenderungen in der Ausführung stark beeinflußt. [Zahlenangaben und Einzelheiten, Verss. in Bechergläsern, Druckflaschen, mit Korn oder Blech, bei verschiedenen Tempp. im Original.] Ropp (*Dissert.*, 28). Die Erscheinungen sind verwickelt, weil einesteils die Rk. der HNO_3 eine doppelte ist (Lösen der Legierung und B. des explosiven Prod.), andernteils die Legierung aus sehr verschiedenen Prodd. besteht [vgl. unter a)], deren besondere Löslichkeiten die Löslichkeit der Legierung als Ganzes bestimmen. Thompson u. Miller (*a. a. O.*, 1130). Die bei 70° bis 80° mit HNO_3 von D. 1.1 erhaltenen Lsgg. sind gefärbt, die aus der Legierung mit 20 % Pt fast schwarz, undurchsichtig, die andern in zu 31, 37, 57, 10 % Pt abnehmender Stärke. Die Angreifbarkeit ist:

% Pt in der Legierung	10.39	20.59	31.46	37.89	57.05
% Rückstand	3.86	8.58	36.59	49.13	65.16
% Ag im Rückstand	0.27	1.81	12.09	13.64	12.19

HNO_3 löst Pt, P. Johnson (*Phil. Mag.* **40**, (1812) 3), H. Debray (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1581), J. W. Mallet (*Proc. Roy. Soc.* [A] **80**, (1908) 83), etwas, J. E. Herberger (*Repert.* [2] **5**, 211; *Ann.* **20**, (1836) 186), bei 32° Bé. völlig, wenn in der Legierung höchstens 0.015 T. Pt sind, Van Riemsdyk (*Ber.* **16**, (1883) 387), beim Kochen teilweise aus einer Legierung mit 70 % bis 75 % Ag, H. N. Warren (*Chem. N.* **66**, 140; *C.-B.* **1892** II, 759), nicht völlig, selbst wenn 27 T. Ag auf 1 T. Pt vorhanden sind. H. Miller (*School Min.* **17**, (1895/96) 28, 32). Die Konz. der HNO_3 hat keine große Bedeutung [vgl. oben], Winkler, Ropp (*Dissert.*, 7), wenn auch von den D. 1.05 bis 1.356 die ungefähre D. 1.17 am schnellsten wirkt. Ropp. HNO_3 von D. 1.5 verwandelt Legierungen mit 0.25 % bis 12 % Pt in ein voluminöses Gemenge von Platinschwarz und $AgNO_3$, solche von D. 1.42 löst 0.75 % bis 1.25 % Pt, solche von D. 1.2 nur 0.25 %. J. Spiller (*Proc. Chem. Soc.* **1896**/97, Nr. 180, 118; *C.-B.* **1897** II, 102). HNO_3 von D. 1.1 läßt aus Legierungen mit p % Pt nach Thompson u. Miller (*a. a. O.*, 1130) bei 70° bis 80° r %, von D. 1.40 r_1 % Rückstand:

p	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	10.00	13.00
r	0.42	0.85	1.74	2.19	2.98	3.56		3.33
r_1	0.22	0.42	1.09	1.81	2.42	2.62	4.53	5.79
p	14.00	15.00	16.00	18.00	20.00	25.00	30.00	31.46
r	4.26	4.32	4.55	4.54		16.62		38.58
r_1	4.97	7.93	11.54	11.65	13.94	20.66	29.29	

Die Prodd., die bei der Einw. der HNO_3 entstehen, lösen sich zum Teil schon in HNO_3, zum Teil aber auch in W., HCl und H_2SO_4. Bei Anwendung dieser verschiedenen Mittel ist es möglich, aus allen Legie- mit nicht mehr als 21 % Pt das gesamte Pt zu lösen. Ropp (*Dissert.*, 7). Zu diesen verschiedenen Prodd. vgl. die Bemerkungen von C. Krug (*Die Platinkupferlegierungen, Dissert., Leipzig* (*Berlin*) **1903**, 30). Der ungel. Teil ist oxydiert, ll. in HCl und entläßt beim Erhitzen zunächst W., dann N_2O_3 und O, bis Pt

zurückbleibt. H. Rössler (*Chem. Ztg.* **24**, (1900) 733). — H_2SO_4 (konz. mit etwas W.) löst nur Ag. Das zurück bleibende Pt behält gewöhnlich die Form der Legierung. H. Rose mit R. Finkener. Der Rückstand enthält stets etwas Ag. Die Lsg. ist durch fein verteiltes oder kolloides Pt dunkel. Thompson u. Miller (*a. a. O.*, 1124). — Königswasser zieht Pt aus und verwandelt Ag in AgCl. Herberger.

c) *Verbindung.* $[Pt_2Ag_3]$.[?] — Vgl. a. unter a). — Trotz des Knicks in der Kurve der Dehnbarkeit und elektrischen Leitfähigkeit bei 33 % Pt ist eine Verb. unwahrscheinlich. Doerinckel. Die Löslichkeit von Pt, das mit Ag legiert ist, in HNO_3 läßt sich dadurch erklären, daß Pt mit Ag eine Verb. bildet, die aber nicht unzers. zurückbleibt, sondern, indem sich das Ag löst, Verbb. des im Entstehungszustande befindlichen Pt mit den Zers.-Prodd. der HNO_3 oder deren Umsetzungs-Prodd. mit W. eingeht. Diese Pt-Verbb. sind teilweise l. in HNO_3, teilweise darin unl., aber l. in anderen Mitteln (W., HCl, H_2SO_3). Der Überschuß des Pt, der mit dem Ag nicht zu der Verb. vereinigt war, wird durch die HNO_3 nicht angegriffen. Ropp (*Dissert.*, 16.) Behandelt man abgeschreckte und polierte Legierungen mit 37.89 % und 57.05 % Pt andauernd mit oft erneuerter k. HNO_3, D. 1.2, so bleiben sie glänzend, selbst wenn sie beim Drücken mit einem Rührstabe zerfallen. Wenn auch dann noch weiter Ag abgegeben wird (aus der Grundmasse), so zeigen sich die Körner u. Mk. doch unangegriffen. Die Analysenergebnisse stimmen genügend überein, rechtfertigen aber nicht die Aufstellung einer Formel. Thompson u. Miller (*a. a. O.*, 1131).

B. *Silberhexahydroxyplatinat.* $Ag_2Pt(OH)_6$. — Man fällt $K_2Pt(OH)_6$-Lsg. durch überschüssige $AgNO_3$-Lsg., wäscht durch mehrmaliges Dekantieren mit W., filtriert und trocknet auf Ton und bei 100°. — Weißschwachgelbliches Pulver. Nach längerer Zeit am Licht oberflächlich bräunlich. Essigsäure scheidet $H_2[Pt(OH)_6]$ ab. Unl. in W. Kann ohne Zers. mit W. erwärmt werden. I. Bellucci (*Atti dei Linc.* [5] **12**, (1904) II, 635; *Gazz. chim. ital.* **35**, (1905) I, 163; *Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 175).

	Berechnet		Bellucci. Gefunden	
Ag	42.10	41.31	41.18	
Pt	38.00	38.44	38.61	
Ag+Pt	80.10	79.72	79.79	80.18
H_2O	10.74			11.14

C. *Platin, Silber und Stickstoff.* a) *Silberplatonitrite.* α) *Basisch.* $Ag_2Pt_2O(NO_2)_2$. — Beim Umkristallisieren von β) aus W. in geringer Menge. Trocknen bei 100°. — Grüner oder gelbgrüner Nd., u. Mk. sehr kleine in strahligen Büscheln angeordnete vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen. L. F. Nilson (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) VII, 25 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] **9**[a], (1877) XV, 63; *J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 253 [III]).

	Berechnet		Nilson. Gefunden	
2Ag	216	26.60	27.32	27.69
2Pt	396	48.77	47.96	47.31
2Ag+2Pt	612	75.37	75.28	75.00

β) *Normal.* $Ag_2Pt(NO_2)_4$. — 1. Man digeriert eine größere Menge Platinsilber mit HNO_3 von 24° Bé. und läßt die Lsg. erkalten. E. Přiwoznik (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **43**, (1895) 274 [II]). — 2. Nach einiger Zeit aus dem verd., sofort aus dem h. konz. wss. Gemisch von $K_2Pt(NO_2)_4$ und $AgNO_3$. Man krist. aus h. W. um und trocknet bei 100°, J. Lang (*Om några nya platinaoxydulföreningar, Dissert., Upsala* **1861**, 48); krist. mindestens dreimal bei Ggw. von überschüssigem $AgNO_3$ um. Nilson (II, 62; III, 252). — Gelblichgrüne Kristalle von rhombischem Habitus und 2 bis 5 mm langen Kanten. Přiwoznik (II). Rosetten von fast farblosen, etwas gelbstichigen feinen Nadeln. Lang. Gelbliche diamantglänzende, nur zum Teil durchsichtige monokline vierseitige kleine Prismen.

NILSON. Tief bronzegelbe oder bräunliche Säulen mit Metallschimmer und ziemlich hohem Glanze; die kleinsten Kristalle weingelb, durchsichtig. Die dunklere Färbung wird (u. Mk.) durch ein tief braunes sehr dünnes Oberflächenhäutchen veranlaßt, das häufig aus dicht nebeneinander liegenden Rosettchen besteht. Die aufrechte Säulenzone ist senkrecht gestreift, bei größeren Kristallen kanelliert. F. VON FOULLON bei PŘIWOZNIK (I). Monoklin prismatisch. a:b:c = 0.9660:1:0.5091. $\beta = 98°\ 1\frac{1}{2}'$. Kleine Nadeln von m{110}, sehr schmal n{210}, am Ende ω{11̄1}, selten o{111}, auch i{121}. (110):(11̄0) = *87° 22′, (11̄1):(1̄11̄) = *50° 45′, (11̄1):(110) = *57° 45′, (111):(110) = 50° 8′, (111):(11̄1) = 45° 46′, (111):(1̄11) = 50° 12′, (121̄):(111̄) = 18° 7′, (210):(110) = 18° 10′. H. TOPSÖE (*Ber. Wien. Akad.* **73**, (1876) 118; *Krystall. Undersögelser over en Raekke Dobbelt-Platonitriter, Kopenhagen* **1879**; *Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1879**, 1; *Z. Kryst.* **4**, (1880) 477). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 38). a:b:c = 0.9686:1:0.5127. $\beta = 78°$ [wohl Druckfehler für 98°] 18½′. Bei ziemlich normaler Ausbildung: m{110} vorn schmal, n{210} breit, m_1{1̄1̄0} breit, n_1{2̄10} schmal, p{111}, p_1{1̄11}, q_1{1̄21}; in der Prismenzone r{540} und s{810}, q_1{1̄21} vereinzelt. [Winkelmessungen im Original.] Spaltbar parallel {100} ziemlich vollkommen. Die optische Axenebene ist Symmetrieebene; auf Spaltblättchen parallel {100} in der Luft beide Achsenbilder sichtbar. FOULLON. Luftbeständig. NILSON; (von zweifelhafter Darst.) E. PŘIWOZNIK (*Berg- u. hüttenmänn. Jahrb.* **38**, (1890) 396 [I]). — Schwärzt sich ziemlich leicht am Licht und zers. sich beim Erhitzen ohne Feuererscheinung oder Verpuffen. Verliert nach dem Trocknen über H_2SO_4 in der Leere oder bei 100° nicht an Gew. LANG. Beim allmählichen Erhitzen im einseitig geschlossenen Rohr entweicht zunächst N_2O_4, dann O. Zuletzt hinterbleibt Platinsilber. PŘIWOZNIK (I). — In k. W. nur zu etwa 5 % der in sd. W. gel. Menge löslich. NILSON. Kaum l. in k., ll. in h. Wasser. PŘIWOZNIK (I). — NH_3 verwandelt festes in eine weiße, in w. W. ll. und daraus in Prismen (die dem aus der K-Verb. erhaltenen Prod. ganz ähnlich sind) kristallisierende Kristallmasse. LANG. HCl färbt die klare wss. Lsg. nach dem Absetzen des AgCl tief grün. Diese Lsg. wird erst beim Erwärmen entfärbt. LANG; PŘIWOZNIK (I). Die Grünfärbung wird wohl durch N_2O_4 veranlaßt. PŘIWOZNIK (I).

		Berechnet	LANG. Gefunden (2)
Ag_2O	232	38.89	38.68
PtO	214	35.78	35.87

	Berechnet	NILSON. Gefunden			
Ag	36.12				36.02
Pt	33.11				33.19
Ag+Pt	69.23	[65.77]	[68.10]	[68.59]	69.21

Die Zahlen unter „gef." bei LANG sind Mittelwerte. — Die Zahlen in [ ] beziehen sich auf Analysen des nicht genügend oft umkrist. Salzes. — Gef. 36.16 % Ag, 32.95 Pt (ber. 36.22, 32.97). PŘIWOZNIK (I). [Im Original sind die ber. Zahlen für Ag und Pt vertauscht.]

b) *Silberplatininitrat. Basisch.* (?) — Schmelzen angeblich reiner Ag-Reste mit Soda und Borax, Behandeln des erhaltenen Königs mit HNO_3, Filtrieren, Verdampfen zur Trockne, mäßiges Erhitzen zur Vertreibung der überschüssigen HNO_3, Lösen in W., Filtrieren und Verd. mit dest. W. — Weißer Nd., der sich in einigen Tagen zu gelben Flocken ansammelt. Völlig l. in NH_3, größtenteils l. in HNO_3 und in Essigsäure. In den sauren Lsgg. gibt HCl einen reichlichen Nd. von AgCl; im Filtrat davon befindet sich beträchtlich viel Platin. H. HOW (*Chem. Soc. Quart. J.* **7**, (1854) 48; *Chem. Gaz.* **12**, (1854) 209; *J. prakt. Chem.* **63**, (1854) 125).

D. *Platin, Silber und Schwefel.* a) *Silberplatoplatinisulfid. Bzw. Silbersulfoplatinitplatinat.* $2Ag_2S,2PtS,PtS_2$. — Man versetzt frisch bereitetes $2Na_2S,2PtS,PtS_2$, das unter Luftabschluß möglichst schnell mit luftfreiem W. ausgewaschen ist, unter W. mit verd. $AgNO_3$-Lsg., bis die überstehende Fl. deutlich auf Ag reagiert, filtriert und wäscht völlig mit W. aus. Die hell kupferroten Kristalle der Na-Verb. werden schnell grau unter schwammiger Auflockerung. Die Rk. ist in wenigen Minuten beendigt. — Lockeres wolliges, schwach glänzendes Aggregat aschgrauer Pseudomorphosen nach dem Na-Salz. Luftbeständig. — Erhitzen unter Luftabschluß liefert reichlich S und hinterläßt ein Gemenge von Ag

und Pt, das auch beim Erhitzen an der Luft oder in H hinterbleibt. — HCl greift nicht an. HNO_3 entzieht beim Erwärmen das Ag und hinterläßt S mit PtS_2. Königswasser wirkt unter B. von AgCl kräftig ein und löst etwas Pt, doch wiedersteht ein Teil des PtS_2 hartnäckig der Säure. R. Schneider (*Pogg.* 138, (1869) 624; *J. prakt. Chem.* [2] 2, (1870) 160).

			Schneider.	
4Ag	432.0	35.52	35.79	35.56
3Pt	592.2	48.96	48.35	48.33
6S	192.0	15.79		15.41
$Ag_4Pt_3S_6$	1216.2	100.27		98.89

Sind bei den ber. und gef. Zahlen Druckfehler im Original? Die angegebenen Summen stimmen nicht auf die Einzelwerte. P.

b) *Silberplatosulfite.* b[1]) *Allein.* $3Ag_2SO_3,PtSO_3$. — Man fällt die K-Verb. mit $AgNO_3$. Zur Analyse bei 100° getrocknet. — Weißer amorpher dem AgCl ähnlicher Nd. Schwärzt sich nicht sehr leicht im Licht. Verliert nach dem Trocknen über H_2SO_4 bei 100° nicht an Gew. Ll. in k. wss. NH_3. Lang (*Dissert.*, 30).

			Lang.
$3Ag_2O$	696	59.69	58.80
PtO	214	18.35	18.12
$4SO_2$	256	21.96	
$3Ag_2SO_3,PtSO_3$	1166	100.00	

b[2]) *Mit Ammoniak.* — S. bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

α) $Ag_2Pt(SO_3)_2,2NH_3,H_2O$. — S. Ag_2SO_3, trans-$[Pt(NH_3)_2(SO_3)]$, H_2O auf S. 528.

β) $Ag_4Pt(SO_3)_3,2NH_3$. — S. $2Ag_2SO_3$, cis-$[Pt(NH_3)_2(SO_3)]$ auf S. 536.

II. Platin und Silber mit Halogenen und mit Phosphor. A. *Platin, Silber und Chlor.* A[1]. *Allein. Silberplatinchloride.* a) *Silberplatochloride.* *α*) $AgPtCl_3$ (?). — Wahrscheinlich ein Rk.-Gemisch von $2AgCl + 2AgCl,PtCl_2(OH)_2 + 4HNO_3$, das in der Hitze bei Einw. von $AgNO_3$ auf H_2PtCl_6 entsteht und 24.29 % Cl verlangt. S. M. Jörgensen (*J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 350). — Bei Zusatz von genügend $AgNO_3$ zu H_2PtCl_6 wird, besonders in der Wärme, das gesamte Pt als die Verb. gefällt. Man trocknet bei 120°. — Gelb. Wird am Lichte allmählich grau, schwärzt sich aber selbst im direkten Sonnenlichte nicht. Gibt an NH_3 das AgCl quantitativ, an HCl einen Teil des $PtCl_2$ als H_2PtCl_6 ab. Beim Kochen mit stark ammoniakalischem A. bildet sich Platinschwarz. Commaille (*Bull. soc. chim.* [2] 6, 262; *J. B.* 1866, 267).

			Commaille.
Ag	108	26.18	26.66
Pt	198	48.00	48.39
3Cl	106.5	25.82	24.05
$AgPtCl_3$	412.5	100.00	99.10

β) Ag_2PtCl_4. *Silberchloroplatinit.* — K_2PtCl_4 gibt mit $AgNO_3$ die Verb., W. Peters (*Ber.* 41, (1908) 3183 [I]; *Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 168 [II]), auch mit unzureichendem $AgNO_3$ einen amorphen Nd., dessen Mutterlauge bei genügenden Mengen $AgNO_3$ platinfrei ist. Man trocknet zur Analyse bei 100°. J. Lang (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 18, (1861) 228; *J. B.* 1862, 230). — Hellrot. Peters. Von der Farbe des gefällten MnS, amorph. Schwärzt sich sehr leicht am Licht. Verliert nach dem Trocknen über H_2SO_4 nichts bei 100°. Lang. — Addiert im Eudiometer langsam, indem es weiß wird, $6 + 1^1/_2$ Mol. NH_3 (gef. 5.911, 6.167 u. 5.913 bei 20 bis 24°, weitere 1.526 bei — 10°), behält in der Leere 3 Mol. (gef. 3.073, 3.138 u. 2.900) und nimmt dann von neuem $3 + 1^1/_2$ Mol. auf (gef. 3.035 u. 2.983). Peters. — Völlig unl. in k. und h. [sd., Nilson (I, 13; II, 23; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 269)] W.; wird

beim Kochen mit W. dunkelgelb. NH_3 löst das AgCl allmählich und hinterläßt einen gelben Rückstand, der sich beim Behandeln mit mehr NH_3 farblos löst. Die Lsg. giebt beim Verdunsten ein gelbes Pulver, wahrscheinlich cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, und ein fast farbloses prismatisches Salz, wahrscheinlich $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. HCl zieht, besonders in der Wärme, das $PtCl_2$ quantitativ aus (gef. 51.29% rückständiges AgCl, ber. 51.62). LANG.

			LANG.
2Ag	216	38.85	38.91
Pt	198	35.61	35.48
4Cl	142	25.55	25.60
Ag_2PtCl_4	556	100.00	99.99

b) *Silberplatinichloride.* α) *Von fraglicher Zusammensetzung.* — Eine Verb von AgCl und $PtCl_4$ bildet sich beim Schmelzen von AgCl in Cl in Platingefäßen. G. GORE (*J. Chem. Soc.* 22, (1869) 368; *Chem. N.* 23, (1871) 13). — AgCl löst sich reichlich in konz. wss. H_2PtCl_6, krist. aber beim Einengen wieder unverändert aus. BIRNBAUM (*Z. Chem.* [2] **3**, 520; *J. B.* **1867**, 320). — Beim Vermischen von möglichst säurefreiem H_2PtCl_6 mit $AgNO_3$ entsteht unter Entfärbung der Fl. ein gelber Nd., der eine Verb. von AgCl mit Platinioxychlorid zu sein scheint, beim Glühen Cl entwickelt und Pt mit AgCl hinterläßt, und der an HCl das gesamte Pt abgiebt. VAUQUELIN. Der Nd. giebt an NH_3 nur einen Teil des AgCl ab, während ein gelbes Gemenge von $(NH_4)_2PtCl_6$ mit AgCl zurückbleibt. Aus diesem zieht sd. W. zuerst $(NH_4)_2PtCl_6$, dann auch etwas AgCl aus. Nach dem Glühen giebt der Nd. an NH_3 das AgCl völlig ab. HERBERGER (*Repert.* 55, (1831) 210).

β) Ag_2PtCl_6. *Silberchloroplatinat.* — Bildungswärme aus 2AgCl und $PtCl_4$ + 7.7 Cal. — Aus Lsgg. von H_2PtCl_6 (1 Mol.) und $AgNO_3$ (2 Mol.). L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 485, 482), in der Kälte. Bei überschüssigem $AgNO_3$ entsteht auch $Ag_2Pt(OH)_2Cl_4$. A. MIOLATI (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, (1908) 450). — Addiert im Eudiometer langsam, indem es heller wird, 8 + 2 Mol. NH_3 (gef. 7.992 u. 7.932), behält in der Leere 4 Mol. (gef. 4.097 u. 4.163) und nimmt dann von neuem 4 + 2 Mol. (gef. 3.933, bei — 10° 5.933) auf. PETERS (I, 3185; II, 174). W. zers. in der Kälte langsam, in der Wärme sehr schnell und vollständig in $H_2Pt(OH)_2Cl_4$ und 2AgCl. MIOLATI.

A². *Platin, Silber, Chlor und Sauerstoff.* a) *Silberchloridplatinioxychlorwasserstoff.* $AgCl,4PtO_2,HCl,4H_2O$. — Man fällt die Lsg. von PtO_2 in H_2PtCl_6 [s. $5PtO_2,2HCl,9H_2O$, S. 303] mit $AgNO_3$ und trocknet auf porösem Ton. — W. Wasser macht AgCl frei und löst den Rest zu einer chlorärmeren Verb., deren Lsg. wieder mit $AgNO_3$ fällbar ist, und so fort, sodaß man durch wiederholte Einww. von $AgNO_3$ eine Reihe mehr und mehr kondensierter Polymeren erhält. — Gef. 9.14% Ag, 63.58 Pt, 11.76 Cl (ber. 8.78, 63.36, 11.57). M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 105).

b) *Silbersalze der Hydroxychlorplatinsäuren.* b¹) *Platoverbindungen.* α) *Silberdichlorplatoat bzw. -platinit.* $Ag_2Pt(OH)_2Cl_2$. (?) — Beim Verdampfen der Lsg. von H_2PtCl_4 bei 50° bis 60° wurde einmal eine Lsg. erhalten, die durch $AgNO_3$ einen Nd. von nahezu obiger Zus. ergab. — Gef. 78.57% Ag + Pt, 12.74 Cl (ber. 78.28, 13.5). A. MIOLATI mit U. PENDINI (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 267).

β) *Silbertrichlorplatoat.* $Ag_2Pt(OH)Cl_3$. — Man fällt konz. $H_2Pt(OH)Cl_3$-Lsg. mit gesättigtem $AgC_2H_3O_2$, wäscht und trocknet in der Leere. — Brauner Nd. MIOLATI mit PENDINI (*a. a. O.*, 265).

	Berechnet	MIOLATI mit PENDINI. Gefunden	
Ag	40.41	40.85	
Pt	36.40	36.27	
Ag + Pt	76.90	77.12	77.0
Cl	19.91	20.05	20.1

b²) *Platiniverbindungen.* α) *Silbermonochlorplatinat.* $Ag_2Pt(OH)_5Cl$. — Man versetzt eine Lsg. von $BaPt(OH)_5Cl,H_2O$ in Essigsäure mit überschüssigem $AgC_2H_3O_2$, läßt absetzen, wäscht und trocknet über $CaCl_2$. — Bräunliche Flocken. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] **11**, (1902) II, 271; *Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) I, 142); A. MIOLATI mit I. BELLUCCI (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 260).

	Berechnet		Miolati mit Bellucci. Gefunden		
Ag	40.63		40.98	40.79	
Pt	36.67		36.02	36.12	
Ag+Pt	77.30	76.87	77.00	76.91	
Cl	6.67				6.56

β) *Silberdichlorplatinat.* $Ag_2Pt(OH)_4Cl_2$. — Man fällt konz. $H_2Pt(OH)_4Cl_2$ in der Kälte mit gesättigtem $AgC_2H_3O_2$ und trocknet in der Leere. — Dunkelbraune harte M. Verliert bei 100° 1.7 % an Gew. (ber. für ½ Mol. H_2O 1.6), sodaß das Salz vielleicht die Formel $[Ag_2Pt(OH)_3Cl_2]_2O,H_2O$ hat. MIOLATI mit PENDINI (*a. a. O.*, 255).

	Berechnet		Miolati mit Pendini. Gefunden		
Ag	39.28		38.92		
Pt	35.44		35.67		
Ag+Pt	74.72	74.63	74.59	74.82	
Cl	12.90	13.15	12.95		13.31

γ) *Silbertetrachlorplatinat.* $Ag_2Pt(OH)_2Cl_4$. — B. s. unter A, c). — Man fällt die Lsg. von $PtCl_4,5H_2O$ in der Kälte mit $AgNO_3$ und trocknet bei 100°. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 354). Bestätigt von A. MIOLATI (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 457) und W. HITTORF u. H. SALKOWSKI (*Z. physik. Chem.* 28, (1899) 548). — Gelber amorpher, nach dem Trocknen chamoisfarbiger, unzers. auswaschbarer Nd. JÖRGENSEN. Sd. W. zers. zu $H_2PtCl_2(OH)_4$, AgCl und einer Pt-Verb., die an Cl ärmer als γ) ist. J. JACOBSEN (*Compt. rend.* **149**, (1909) 574). HCl gibt sofort AgCl und H_2PtCl_6. JÖRGENSEN.

	Berechnet von Hittorf u. Salkowski.	Jörgensen.	Gefunden	Miolati.	Hittorf u. Salkowski.
Ag	36.81	36.64			36.90
Pt	33.22	33.93			33.04
Ag+Pt	70.17	70.57	70.63	70.18	
Cl	24.18	24.02			23.40

δ) *Silberpentachlorplatinat.* $Ag_2Pt(OH)Cl_5$. — Man versetzt in k. wss. Lsgg. $H_2Pt(OH)Cl_5$ mit $AgNO_3$ und trocknet über H_2SO_4, dann im Heißwassertrockenschrank. — Gelblicher Nd. Kochen mit W. verändert nicht. A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] 9, (1900) II, 98 [I]; *Gazz. chim. ital.* **30**, (1900) II, 574 [II]; *Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 217 [III]).

	Berechnet		Miolati u. Bellucci. Gefunden			
Ag	35.7					35.9
Pt	32.2					31.8
Ag+Pt	67.9	67.6	67.7	67.9	68.0	67.7
Cl	29.3			28.5	29.0	

A³. *Platin, Silber, Chlor und Stickstoff.* a) *Silberplatinchloride-Ammoniake.* a¹) *Silberplatochlorid-Ammoniake.* α) $AgPtCl_3,NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)Cl_3]Ag$ bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 648.

β) Ag_2PtCl_4,xNH_3. β¹) *Mit 3 Mol. NH_3.* — S. unter A¹, a, β) [S. 972].

β^2) *Mit 4 Mol. NH_3.* — Man versetzt die Lsg. von Silberchlorid-Ammoniak mit $(NH_4)_2PtCl_4$. — Rosafarbige, beim Auswaschen die Farbe ändernde lange spitze Nadeln. Das trockne verliert sehr leicht NH_4 und hinterläßt einen grünen Körper, der bei weiterem Erhitzen unter Verlust von NH_4Cl zu einem Gemenge von Pt und AgCl wird (gef. 77.9 bis 79 %, ber. 77,72, mit einem Cl-Gehalt von 11.15 % des Salzes, ber. 11.38). J. Thomsen (*Dansk. Vidensk. Selsk. Forh.* 1867, 225).

β^3) *Mit 6 Mol. NH_3.* — S. unter A[1], a, β) [S. 972].

β^4) *Mit 7 Mol. NH_3.* — S. unter A[1], a, β).

a[2]) *Silberplatinichlorid-Ammoniake.* Ag_2PtCl_6,xNH_3. α) *Mit 2 Mol. NH_3 und 1 Mol. H_2O.* — Man versetzt die frisch dargestellte Lsg. von möglichst säurefreiem H_2PtCl_6 mit nicht hinreichender ammoniakalischer AgCl-Lsg., wäscht den sogleich entstehenden Nd. schnell mit k. W., bis das Waschwasser nicht mehr gelb ist und trocknet über H_2SO_4. Das völlig klare gelbe Filtrat scheidet allmählich einen weißen Nd. ab, der eine Ag-Verb. des Chlorids einer Platinbase ist. — Gelber körniger, u. Mk. deutlich krystallinischer Nd. Schwärzt sich sehr langsam am Lichte. Verliert bei 100° das H_2O und hinterläßt bei höherer Temp. ein Gemenge von Pt und AgCl. — Unl. in W. KOH treibt schon in der Kälte das NH_3 aus. Na_2CO_3 zers. beim Kochen so, daß sich das gesamte Ag und ein Teil des Pt als schmutzig gelber Nd. abscheiden, während der größere Teil des Pt mit gelber Farbe in Lsg. geht und daraus nach dem Ansäuern mit HCl und Zusatz von NH_4Cl als $(NH_4)_2PtCl_6$ fällbar ist. Birnbaum (*Z. Chem.* [2] 3, 520; *J. B.* 1867, 320).

β) *Mit 4,* — γ) *mit 8,* — δ) *mit 10 Mol. NH_3.* — S. unter A[1], b, β) [S. 973].

b) *Silberplatininitritchlorid-Ammoniak.* $Ag_2Pt(NO_2)_4Cl_2.2NH_3$. — S. die Verb. $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2],2AgNO_2$ bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken), S. 704.

A[4]. *Platin, Silber, Chlor und Fluor. Silberchloridplatinifluorid.* $4AgCl,PtFl_4$. — Beim Erhitzen von AgFl in Cl in Platingefäßen auf Rotglut. G. Gore (*J. Chem. Soc.* 22, (1869) 368; *Chem. N.* 23, (1871) 13).

B. *Platin, Silber und Brom.* a) *Silberplatinibromid. Silberbromoplatinat.* Ag_2PtBr_6. — Aus Lsgg. von $AgNO_3$ (2 Mol.) und H_2PtBr_6 (1 Mol.). Bildungswärme aus 2AgBr und $PtBr_4$ + 10.37 Cal. L. Pigeon (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 485, 487). — Bleibt beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 150° unzers. und ist selbst beim längeren Kochen mit einem großen Ueberschuß von W. völlig beständig. Miolati u. Bellucci (I, 141; II, 581; III, 223).

b) *Silbertetrabromplatinat.* $Ag_2Pt(OH)_2Br_4$. — Man versetzt h. $PtBr_4$-Lsg. mit einem geringen Ueberschuß von $AgNO_3$, wäscht mit k. W. vollständig aus und trocknet bei 100°. — Dunkelbrauner Nd. Unl. in Wasser. Miolati u. Bellucci.

	Berechnet	Miolati u. Bellucci Gefunden		
Ag	28.23		28.43	
Pt	25.48		25.08	
Ag+Pt	53.71	53.32	53.51	
Br	41.83			41.70

c) *Silberplatonitritbromid.* $Ag_2Pt(NO_2)_4Br_2$. — Man läßt mäßig konz. $AgNO_3$-Lsg. auf fein gepulvertes $K_2Pt(NO_2)_4Br_2$ möglichst schnell wirken, filtriert sofort und wäscht mit k. stark alkoh. W. — Rot. Wird beim

Trocknen über H_2SO_4 dunkel. Am Licht verändert. — Gef. 54.0 u. 54.4 % Ag+Pt (ber. 54.4). MIOLATI u. BELLUCCI (II, 595).

d) *Silberbromidplatinifluorid.* xAgBr,yPtFl₄. [?] — Ein unl. Gemenge bildet sich beim Schmelzen von AgFl in Br in Platingefäßen. GORE.

C. *Platin, Silber und Jod.* a) *Silbertetrajodplatinat.* $Ag_2Pt(OH)_2J_4$. — Aus alkoh. PtJ_4-Lsg. durch einen geringen Ueberschuß von wss. 10 %ig. $AgNO_3$. Gutes Waschen mit W. und Trocknen in der Leere. — Dunkelroter Nd. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] **11**, (1902) I, 9; *Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) I, 146).

	Berechnet	BELLUCCI. Gefunden			
Ag	22.67			22.84	
Pt	20.46			20.12	
Ag+Pt	43.13	43.4	42.83	42.96	
J	53.30				53.0

b) *Silberplatonitritjodid.* $Ag_2Pt(NO_2)_2J_2$. — Man fällt die Lsg. eines Platonitritjodids (des K, Rb usw.) mit $AgNO_3$, saugt schnell ab und trocknet. — Citronengelb, völlig amorph, nach dem Auswaschen mit W. auf Fließpapier blutrot. Diese Farbe hat nach einiger Zeit auch das gelbe Waschwasser. Aus den Zahlen der Analyse [s. unten] folgt, daß die Verb. durch W. zum großen Teil in AgJ und eine andre Pt-Verb. (vielleicht freie Diplatotetranitrosylsäure nach $2Ag_2Pt(NO_2)_2J_2 + H_2O = 4AgJ + PtO,H_2Pt(NO_2)_4$ [S. 265]) übergeht. Beim Glühen des schleunigst getrockneten Nd. entwickelt sich zunächst N_2O_3 und dann vielleicht J, aus der bei 100° getrockneter Verb. nur N_2O_3. Kaum l. in Wasser. L. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **34**, (1877) V, 3; *Ber.* **10**, (1877) 932; *Nova Acta Upsal.* [3] **10**, (1879) XVI, 13; *J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 184).

			NILSON.	
2Ag	216	28.42	38.94	39.51
Pt	198	26.05	13.48	12.68
$2NO_2$	92	33.42	39.94	39.95
2J	254	12.11		
$Ag_2Pt(NO_2)_2J_2$	760	100.00		

Ueber die Bedeutung der gef. Zahlen s. oben.

c) *Silberjodidplatinifluorid.* xAgJ,yPtFl₄. [?] — Bildet sich neben AgJ und Jodfluorid durch Einw. von J auf erhitztes AgFl in Platingefäßen. G. GORE (*Phil. Mag.* [4] **41**, 309; *J. B.* **1871**, 342).

D. *Platin, Silber und Phosphor.* a) *Silberphosphite-Platochlorid.* *α) Normal.* *α¹)* $Ag_3PO_3,PtCl_2$. — S. $[Pt\{P(OAg)_3\}Cl_2]_2$ bei den Monoamminplatosalzen (Platiaken), S. 645.

α²) $2Ag_3PO_3,PtCl_2$. — S. $[Pt\{P(OAg)_3\}_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 602.

β) Sauer. $Ag_2HPO_3,PtCl_2$. — S. $[Pt\{P(OH)(OAg)_2\}Cl_2]_2$ bei den Monoamminplatosalzen (Platiaken), S. 645.

b) *Silberphosphit-Platochloridhypophosphit.* $Ag_3PO_3,Ag_2HPO_3,2PtClPO_2$. — S. $[Pt\{P(OAg)_3Cl(OPO)\}],[Pt\{P(OH)(OAg)_2\}Cl(OPO)]$ (?) bei den Monoamminplatosalzen (Platiaken), S. 645.

c) *Silberphosphit-Silberplatonitratchloridphosphit.* $2Ag_3PO_3,Ag_2Pt_2(NO_3)Cl(HPO_3)_2$. — S. $[Pt\{P(OAg)_3\}Cl\{OP(OH)(OAg)\}],[Pt\{P(OAg)_3(NO_3)(OP)(OH)(OAg)\}]$ (?) bei den Monoamminplatosalzen (Platiaken), S. 645.

III. Platin, Silber und Kohlenstoff. A. *Silberplatinoxalate.* a) *Silberplatooxalat.* $Ag_2Pt(C_2O_4)_2,2H_2O$. — Aus 1. dunklem — 2. hellem $Na_2Pt(C_2O_4)_2$, xH_2O und $AgNO_3$. — Gelbweißes kristallinisches Pulver. Verliert bei 100° 2 Mol. H_2O (gef. 5.62 u. 5.71%, ber. 5.77). H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) X, 31).

	Berechnet	nach	SÖDERBAUM. Gefunden (1)	(2)
Ag	34.67		34.78	34.83
Pt	31.30		31.13	31.04

b) *Silberplatinioxalat. Basisch.* $Ag_2PtO(C_2O_4)_2,2H_2O$. — Man gießt in Lsg. 1 Mol. $AgNO_3$ in 1 Mol. Kaliumplatinioxalat. Dabei wird nur ein (wechselnder) Teil der Salze ausgefällt (einmal 459 mg Ag als Platinioxalat, während 426 mg Ag in Lsg. blieben). Die Mutterlauge läßt nach Konz. auf dem Wasserbade beim Stehen in der Leere goldgelbe rhomboedrische würfelähnliche Kristalle fallen, die völlig frei von HNO_3 sind, Ag und K enthalten und wechselnde Zus. aufweisen. — Unl. Nd. Verpufft heftig beim Erhitzen. — Gef. 34.1% Ag_2O, 30.7 Pt, 2.3 O, 27.4 C_2O_4 (ber. 33.82, 30.46, 2.50, 27.59). M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 133).

B. *Silberplatincyanide.* B[1]. *Allein.* a) *Silberplatocyanide.* α) $Ag_2Pt(CN)_4$. — $K_2Pt(CN)_4$ gibt mit $AgNO_3$ einen weißen käsigen, sich im Licht nicht schwärzenden Nd. GMELIN. — S. a. β). — 1. Man gibt $AgNO_3$ zu wss. $[Pt(NH_3)_4]Pt(CN)_4$ und filtriert. BUCKTON (*Ann.* 78, (1851) 334). — 2. Aus $K_2Pt(CN)_4$ und $AgNO_3$. W. PETERS (*Ber.* **41**, (1908) 3184 [I]; *Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 169 [II]). — Weißer reichlicher dicker Nd. Gleicht dem AgCN. BUCKTON. Von NH_3 werden im Eudiometer schnell 4+1 Mol. (gef. 3.929 u. 3.834 bei 25°, weitere 0.931 bei 0°) addiert, in der Leere 2 Mol. (gef. 1.825 u. 1.980) behalten, in NH_3 von neuem 2+1 Mol. (gef. 2.015 u. 1.955 bei gewöhnlicher Temp., weitere 1.040 in der Kälte) aufgenommen. PETERS. L. in NH_3. BUCKTON.

	Berechnet	BUCKTON. Gefunden	
Ag	41.75	41.71	
Pt	38.10	38.29	38.30

β) $Ag_{12}Pt_5(CN)_{22}$ [?]. — [Wohl dieselbe Verb. wie α).] — Aus $AgNO_3$ und der K-Verb. — Weiße Flocken. Wird am Licht nicht schwarz. Unl. in W. NH_3 gibt eine kristallisierbare Verb. B. QUADRAT (*Ann.* **63**. (1847) 182).

b) *Silbercyanidplatintricyanid.* *Silberplatycyanid.* $AgPt(CN)_4$. — Aus $HPt(CN)_4$-Lsg. und $AgNO_3$. — Braune Flocken. Trocken dunkelbraunes Pulver. L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* **101**, (1912) 1095).

	Berechnet	LEVY. Gefunden	
Ag	26.5	27.9	
Pt	47.9	46.1	
CN	25.5		25.3

c) *Silbercyanidplatoplatintricyanid.* *Silberplatoplatycyanid.* $3Ag_2Pt(CN)_4$, $AgPt(CN)_4$. — Aus dem K-Salz und $AgNO_3$. — Hellgelber flockiger Nd. — Es wurden zur Fällung verbraucht 9.5 ccm $n/_{10}$. $AgNO_3$-Lsg. (ber. 9.3). LEVY (*a. a. O.*, 1090).

d) *Silberplatinicyanid.* $Ag_2Pt(CN)_6$. [?] — $K_2Pt(CN)_6$ gibt mit $AgNO_3$ einen weißen Nd. KNOP. Unl. in HNO_3. A. RICHARD u. A. BERTRAND (*Bull. soc. chim.* [2] **34**, (1880) 630).

B[2]. *Mit Ammoniak. Platoverbindungen.* a) $Ag_2Pt(CN)_4,2NH_3$. — 1. Aus B[1], a, α) durch NH_3-Gas. PETERS. [S. vorher.] — 2. Aus dem wss. Gemisch von $K_2Pt(CN)_4$ mit in NH_3 gelöstem Ag_2CO_3 oder $AgNO_3$ nach einigen Stunden. — Farblose oder sehr blaß fleischfarbige Nadeln. Entwickelt beim Erhitzen unter Gelbfärbung NH_3 mit CN und hinterläßt endlich Ag und Pt. Färbt sich in Cl unter Beibehaltung der Gestalt grün, blau, schwarz, doch wird nur ein geringer Teil zers. Unl. in W.; langsam l. in einer großen Menge von wss. NH_3. Sd. konz. Mineralsäuren lösen und zers. nicht. W. KNOP u. G. H. E. SCHNEDERMANN (*J. prakt. Chem.* **37**, (1846) 461).

			KNOP u. SCHNEDERMANN.
2Ag	216	39.13	39.02
Pt	198	35.87	35.40
4CN	104	18.84	18.76
$2NH_3$	34	6.16	7.10
$Ag_2Pt(CN)_4,2NH_3$	552	100.00	100.28

b) $Ag_2Pt(CN)_4,4NH_3$. α) *Wasserfrei.* — S. unter B[1], a, α).

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Wie die Cu-Verb. [S. 961] durch Digerieren von B[1], a, β) mit NH_3 und langsames Verdunsten. — Kristalle. QUADRAT.

c) $Ag_2Pt(CN)_4,5NH_3$. — S. unter B[1], a, α).

C. *Platin, Silber, Kohlenstoff und Schwefel.* C[1]. *Allein. Silberplatinrhodanide.* a) *Silberplatorhodanid.* $Ag_2Pt(SCN)_4$. — Aus $K_2Pt(SCN)_4$ und Ag-Salzen. — Blaßgelber wie AgCN aussehender Nd. BUCKTON. Gelb. Addiert im Eudiometer schnell, indem es heller wird, 6 Mol. NH_3 (gef. 6.109 u. 5.865), behält davon in der Leere 4 Mol. (gef. 4.091 u. 3.809) und nimmt dann von neuem 2 Mol. (gef. 2.084 u. 1.963) auf. Bei — 20° bildet sich ein fl. Ammoniakat. PETERS (I, 3185; II, 173). Explodiert sehr heftig beim leisesten Reiben mit $KClO_3$. L. in wss. KSCN und unter Zers. teilweise auch in NH_3. Die Lsg. in KSCN scheint durch W. zers. zu werden. G. B. BUCKTON (*Chem. Soc. Quart. J.* **7**, (1854) 22 [I]; *Ann.* **92**, (1854) 286 [II]; *J. prakt. Chem.* **64**, (1855) 71 [III]).

		BUCKTON.					
Ag+Pt	64.08	63.98					
S	19.81		19.38	19.41			
C	7.45				6.89	6.98	
N	8.66						8.53
$AgPt(SCN)_4$	100.00						

b) *Silberplatinirhodanid.* $Ag_2Pt(SCN)_6$. — Man fällt die Lsg. von $K_2Pt(SCN)_6$ mit $AgNO_3$, BUCKTON (I; II; III, 68), und trocknet bei 100°. PETERS (II, 179). — Orangegelber gerinnselartiger dicker Nd. BUCKTON. Orangerot, merklich dunkler als a). PETERS. — Schwillt in trocknem Zustand schon beim gelinden Erwärmen auf, entzündet sich bei Luftzutritt mit blauer Flamme und hinterläßt vor dem Lötrohr ein Kügelchen von Platinsilber. BUCKTON. — NH_3 wird ziemlich schnell addiert, und zwar im Eudiometer unter Dunkelgrünfärbung 14 Mol. (gef. bei 13° und 748.5 mm 14.05). In der Leere werden 6 Mol. (gef. 6.033) festgehalten und danach im Eudiometer wieder 8 Mol. (gef. bei 14.5° und 751 mm 7.888) aufgenommen. PETERS (I, 3186; II, 179). — Backt in sd. W. zu einer zähen, beim Erkalten wieder erhärtenden M. zusammen. BUCKTON. Sd. W. zers. nicht. A. MIOLATI u.

I. BELLUCCI (*Gazz. chim. ital.* **30**, (1900) II, 591). NH_3 löst das frisch gefällte in der Kälte, zers. bei höherer Temp. H. KOH-Lsg. zers. in KSCN, PtO_2 und Ag_2O. HNO_3 zers. heftig unter Ausscheidung eines gelben Körpers. — Gef. 54.32% Ag+Pt, 9.10 C (ber. 54.33, 9.44). BUCKTON.

C[2]. *Mit Stickstoff. Silberplatorhodanide-Ammoniake.* a) $Ag_2Pt(SCN)_4,xNH_3$. α) *Mit 6 Mol.* NH_3. — S. unter C[1], b).

β) *Mit 14 Mol.* NH_3. — S. unter C[1], b).

b) $Ag_4Pt(SCN)_6,2NH_3$. — S. trans-$[Pt(NH_3)_2(SCN)_2],4AgSCN$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 533.

D. *Platin, Silber, Kohlenstoff und Halogene.* a) *Silberplatochlorid-Aethylen.* $AgPtCl_3,C_2H_4$ (?). — S. $[Pt(C_2H_4)Cl_3]Ag$ bei den Monoamminplatosalzen (Platiaken), S. 655.

b) *Silberplatinichloridcyanid.* $Ag_2PtCl_2(CN)_4$. — 1. Aus dem K-Salz und $AgNO_3$. — 2. Leiten von Cl durch $Ag_2Pt(CN)_4$-Lsg. — Hellgelber Nd. Beim langen Kochen mit W. unverändert, auch im zugeschm. Rohr bei 150°. — Gef. 69.9% Pt+Ag (ber. 70.1). MIOLATI u. BELLUCCI (*a. a. O.*, 589).

c) *Silberplatochlorid-Aethylendiamin.* $Ag_2PtCl_4,2C_2H_4(NH_2)_2$. *Bzw. Aethylendiaminsilberchloroplatinit.* $[Ag.C_2H_4(NH_2)_2]_2PtCl_4$. — Man behandelt schwache Lsgg. von $2AgCl,C_2H_4(NH_2)_2$ in überschüssigem Aethylendiamin mit K_2PtCl_4 und wäscht zur Analyse auf dem Filter mit W., A. u. Ae. — Nd. aus hellroten mkr., an der Luft sehr beständigen Tafeln. — Gef. 61.34% Ag+Pt, 20.90 Cl (ber. 61.07, 21.10). N. S. KURNAKOFF (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 220; *J. russ. phys. Ges.* **31**, (1899) 688).

d) *Siberplatoplatinibromidcyanid.* $6Ag_2Pt(CN)_4,Ag_2PtBr_2(CN)_4$. — Aus dem K-Salz und $AgNO_3$. — Orangegelber Nd. Fraktioniert ist weder AgBr noch $Ag_2PtBr_3(CN)_4$ abzuscheiden. — Es wurden bei der Fällung verbraucht auf 1 g K-Salz 44.6 ccm $n/_{10}$.$AgNO_3$ (ber. 44.8). L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* **101**, (1912) 1086).

e) *Silberplatinibromidcyanid.* $Ag_2PtBr_2(CN)_4$. — 1. Aus $BaPtBr_2(CN)_4$ und $AgNO_3$. — 2. Aus ber. Mengen Br und $Ag_2Pt(CN)_4$. — Gelbes Pulver. Langes Kochen mit W. verändert nicht. — Gef. 60.9% Ag+Pt (ber. 60.8). MIOLATI u. BELLUCCI (*a. a. O.*, 589).

f) *Silberplatinijodidcyanid.* $Ag_2PtJ_2(CN)_4$. — Man läßt die ber. Menge fein gepulvertes J auf in W. aufgeschwemmtes $Ag_2Pt(CN)_4$ wirken, wäscht sorgfältig und trocknet. — Dunkel kastanienfarbig. Langes Kochen mit W. verändert nicht. — Gef. 53.1 u. 53.2% Ag+Pt (ber. 53.4). MIOLATI u. BELLUCCI (*a. a. O.*, 590).

IV. Platin, Silber und die übrigen Metalle. A. *Platin, Silber und Kalium.* a) *Kaliumsilberplatonitritoxalat.* $KAgPt(NO_2)_2(C_2O_4),H_2O$. — Man gibt $AgNO_3$ zu $K_2Pt(NO_2)_2(C_2O_4)$-Lsg. — Sehr feine farblose Nadeln. M. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 933). Lange Prismen von nicht mehr als 2 mm Dicke, gebildet von den Flächen h³ (2$\bar{1}$0) und g¹ (0$\bar{1}$0), begrenzt von einer vollkommenen Spaltungsfläche nach der Basis. Monoklin. a : b : c = 0.8820 : 1 : ? β = 87° 52'. Ebene der optischen Achsen senkrecht auf g¹. Brechungsindex in Bromnaphthalin 1.6578, 2H = 96° 22'. DUFET bei VÈZES. Verliert über 110° Kristallwasser, wird gegen 250° zers. in NO_2, CO_2, Pt, Ag und KNO_3. L. in etwa 1000 T. k., 50 T. sd. Wasser. VÈZES.

				Vèzes.	
K	39.1	7.25	6.83	6.90	
Ag	107.9	19.99	19.29	19.15	
Pt	194.8	36.08	37.34	37.39	
2N	28.1	5.20			5.05
2C	24.0	4.45			4.75
8O	128.0	23.70			
H_2O	18.0	3.33	3.26		
$KAgPt(NO_2)_2(C_2O_4),H_2O$	539.9	100.00			

b) *Kaliumsilberplatinirhodanid.* $K_2Ag_2Pt(SCN)_8$. — Aus KSCN und $Ag_2Pt(SCN)_6$. — Kristallisierend. W. zers. in unl. AgSCN und in sich lösendes $K_2Pt(SCN)_6$. Buckton.

B. *Platinsilberchrom.* — Verhält sich vielleicht ähnlich wie G. Jänecke.

C. *Silberplatiniwolframat.* — S. bei $9Na_2O,PtO_2,20WO_3$ [S. 886].

D. *Silberplatinimolybdat.* — S. unter $3(NH_4)_2O,2PtO_2,8MoO_3,12H_2O$ [S. 888]. — Konnte nicht erhalten werden. A. Rosenheim (*Ber.* **24**, (1891) 2397). — Blaßgrünlich, kristallinisch. W. Gibbs (*Ber.* **10**, (1877) 1385).

E. *Platinsilbermangan.* — Verhält sich vielleicht ähnlich wie G. Jänecke.

F. *Platinsilberthallium.* — Schm. Ag löst leicht Platinthallium. L. Hackspill (*Compt. rend.* **146**, (1908) 821).

G. *Platinsilbereisen.* — Das System ist zu denen zu rechnen, von denen ein binäres eine beschränkte Mischbarkeit im fl. Zustande, ein anderes einen Umwandlungspunkt zeigt. [Abbildung des mutmaßlichen Typus im Original.] E. Jänecke (*Z. physik. Chem.* **67**, (1909) 684).

H. *Platinsilbernickel.* a) *Allein.* — Verhält sich vielleicht ähnlich wie G. Jänecke.

b) *Mit Chrom.* — Mechanisch gut bearbeitbar und chemisch widerstandsfähig. W. u. R. Borchers (*D. R.-P.* 278903 (1913); *C.-B.* **1914** II, 1083).

c) *Mit Zinn.* — Eine Legierung aus 1 T. Pt, 2 Ag, 100 Ni, 20 Sn ist ein gut klingendes Glockenmetall. H. Bush (*Centralztg. Opt. Mech.* 2, (1881) 30; *Dingl.* **240**, (1881) 216).

J. *Platinsilberkobalt.* — Verhält sich vielleicht ähnlich wie G. Jänecke.

K. *Platinsilberkupfer.* a) *Allein.* — Das System ist zu denen zu rechnen, von denen ein binäres ein Eutektikum, ein anderes einen Umwandlungspunkt hat. [Abbildung des mutmaßlichen Typus im Original.] Jänecke (*a. a. O.*, 686). — Eine Legierung aus 4 T. Pt, 3 Ag, 1 Cu ist für nicht rostende Federn verwendbar. Bush.

b) *Mit Zink.* — Goldähnlich ist eine Legierung aus 2 T. Pt, 2 Ag, 12 Cu, 1 Messing, 1 Zn. Buhle (*J. Chim. méd.* 8, (1832) 557).

c) *Mit Kobalt.* — Eine Legierung aus Pt, Ag, Cu, Co, Ni und Cr ist gut bearbeitbar und chemisch widerstandsfähig. Borchers.

Platin und Gold.

A. *Platingold.* a) *Das System.* — Die Tempp. des Beginns (t_1^0) und Endes (t_2^0) der Erstarrung [weitere Schmpp. unter b)] sind:

% Pt	0	10	20	30	40	50	60	100
t_1^0	1064	1174	1299	1437	1503	1544	1579	1744
t_2^0		1079	1109	1177	1203	1253	1285	

Aus diesen Werten [Kurve im Original] und aus der mkr. Unters. der Legierungen [Näheres und Abbildungen im Original] folgt, daß Pt und Au bis zu 60 % Pt sicher und darüber hinaus höchst wahrscheinlich eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden. Fr. Doerinckel (*Z. anorg. Chem.* 54, (1907) 345). Verbb. gibt es nicht. G. Tammann (*Z. anorg. Chem.* 55, (1907) 293). Eine Mischungslücke tritt im krist. Zustande bei hohen Gehalten an Pt höchst wahrscheinlich nicht auf. W. Guertler (*Metallographie, Berlin* 1912, I, 114). Die vollständige Mischbarkeit dürfte sich über das ganze Kristallisationsgebiet erstrecken. Die Linie der beendeten Erstarrung entspricht wohl nicht gänzlich dem Gleichgewichte, da die bei der ziemlich schnellen Abkühlung erhaltenen Könige nicht völlig homogen waren. K. Bornemann (*Die binären Metalleg., Halle* 1909, 56). Von den (auf At.-Prozente bezogenen) Kurven für das Erstarren und Verflüssigen ist die eine konkav, die andere konvex. Das Schmelzintervall der Mischung gleicher At.-Prozente liegt bei 1540° bis 1250°. E. Jänecke (*Z. physik. Chem.* 67, (1909) 671). — Die elektrische Leitfähigkeit und namentlich ihre Temp.-Koeffizienten (s. unter b)] bestätigen das ausgedehnte V. fester Lsgg. Guertler.

b) *Einzelheiten über die Legierungen.* — 1. Man schm. bei hohen Tempp. zusammen. [Altbekannt.] Vgl. a. *J. Franklin Inst.* 1, (1826) 316. In der A.-Flamme nicht zu erhalten. Feuererscheinung beim Schmelzen von Au-Draht auf Platin. J. Murray *Edinb. phil. J.* 4, (1821) 203). Man schm. die beiden Metalle als Drahtstückchen vor dem Knallgas-Lötrohr auf geschlemmter Kreide, Th. Erhard u. A. Schertel (*Jahrb. Sachsen* 1879, 163); schm. Pt auf Kalk vor der O-H-Flamme und fügt Au zu. Nach dem Erkalten wird gewalzt und zu Draht gezogen. C. Barus (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 36, (1888) 433). In Röhren aus schwer schmelzbarem Porzellan im Kohlenrohrkurzschlußofen. Doerinckel. Heraeus übergießt einen wagerecht aufgestellten Pt-Barren, der etwas über den Schmp. des Au erhitzt ist, mit geschm. Au, das durch einen Bord am Abfließen verhindert wird, und walzt zu Blech. [Dieses ist wohl als vergoldetes Platingold anzusehen. P.] J. Weineck (*Z. angew. Chem.* 1892, 35). — 2. Eine Legierung bildet sich, wenn man trocknes $AuCl_3$ (zwecks Ausbesserung) auf den Riß von Platingefäßen in kleiner Menge aufträgt, gelinde erhitzt, bis das Salz schm. und den Riß ausfüllt, und dann stärker erhitzt. J. W. Pratt (*Chem. N.* 51, 181, 248; *J. B.* 1885, 1999).

Die Farbe des Au verschwindet mit dem Zusatz des Pt schnell: Schon die Legierung mit 10 % Pt ist viel heller als reines Au; bei 30 % Pt ist nur noch ein schwach hellgelber Schein erkennber. Von 40 % Pt an ist die Farbe die des reinen Platins. Doerinckel (*a. a. O.*, 348). Die Legierung mit 1 T. Pt auf 11 Au sieht grauweiß, wie angelaufenes Ag aus. Hatchett (*Phil. Trans.* 93, (1803) 43; *Gehl.* [2] 4, (1807) 50); die mit 1 T. Pt auf 1 Au hat fast, die mit 1 T. Pt auf 9.6 Au völlig die Farbe des Goldes. Clarke (*Gilb.* 62, (1819) 269). — Nach schnellem Erkalten an der Oberfläche fein-, nach langsamem grobkristallinisch, netzartig. Erhard u. Schertel. — Die Härte ist bei 10 % Pt noch ziemlich nahe der des Au, bei 20 % bis 30 % Pt etwa gleich der des Pt, übertrifft sie dann und ist bei 50 % Pt etwa gleich der des Kalkspats. Doerinckel. Die Legierungen bis 20 % Pt sind leicht, bis 40 % schwer, darüber hinaus nicht zu verarbeiten. Zugfestigkeit von 1 mm-Draht in kg:

% Pt	0	10	20	30	40
	21.5	32	51 bis 53	56 bis 61	69

W. Geibel (*Z. anorg. Chem.* 70, (1911) 251). Elastizitätskoeffizient für eine Legierung aus 2 At. Pt auf 7 At. Au (D. 18.650) 9844. Zerreißen durch

7.12 kg/qmm. G. WERTHEIM (*Ann. Chim. Phys.* [3] **12**, (1844) 581; *Pogg., Ergänz.* **2**, (1848) 87). Die Legierung mit 1 T. Pt auf 11 Au ist sehr dehnbar, HATCHETT, auch die von 1 T. Pt auf 1 Au, die von 2 Pt auf 1 Au spröde. CLARKE. Die Legierungen sind zu Federn für künstliche Gebisse verwendbar. H. BUSH (*Centralztg. Opt. Mech.* **2**, 30; *Dingl.* **240**, (1881) 216). — D. der Legierung mit 1 T. Pt auf 9.6 Au wie die des Platins. CLARKE. — Schallgeschwindigkeit in der Legierung (Luft = 1) 6.848. WERTHEIM. — Wärmeleitfähigkeit (λ) nach F. A. SCHULZE (*Physikal. Z.* **12**, (1911) 1028; *Verh. d. physik. Ges.* **13**, (1911) 860):

% Pt	0	10	20	30	40
λ	3.30	0.76	0.41	0.30	0.26

Schmpp. nach ERHARD u. SCHERTEL (*a. a. O.*, 166):

% Pt	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
t°	1075	1100	1130	1160	1190	1220	1255	1285	1320	1350	1385

% Pt	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
t°	1420	1460	1495	1535	1570	1610	1650	1690	1730	1775.

Denselben Erstarrungspunkt bei 95% Pt erwähnt P. SILOW (*Z. physik. Chem.* **3**, 605; *C.-B.* **1889** II, 279). Da ziemlich regelmäßig für je 5% Pt der Schmp. um etwa 34° steigt, wären die Legierungen als Pyrometer verwendbar, wenn sie von 15% Pt ab nach SEGER nicht seigerten. HEINTZ (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **46**, (1887) 151). Die Legierung von 7 T. Pt und 3 Au ist im stärksten Essenfeuer unschmelzbar, goldreichere sind schmelzbar. PRINSEP (*Ann. Chim. Phys.* **41**, (1829) 247). Die Legierungen, besonders die mit 15% bis 40% Pt neigen zur Entmischung, wonach die Schlagfläche kristallinisch und die graue Farbe gelblich wird, ERHARD u. SCHERTEL (*a. a. O.*, 163). Aus Legierungen mit mehr als 15% Pt seigert eine goldreichere Legierung aus. H. SEGER (*Thonind. Ztg.* **1885**, 104; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **44**, (1885) 181, 303). Gießt man aus der Legierung Kugeln, so ist deren Pt-Gehalt im Innern größer als außen. E. MATTHEY (*Proc. Roy. Soc.* **47**, (1890) 180; **51**, (1892) 447; *Chem. N.* **61**, (1890) 111). — Pt verhindert, da es sich vollkommen mit Au legiert, nicht das mit starker Temp.-Erhöhung verbundene Leuchten (Blicken) des Au, das beim Abtreiben mit Pb vor dem Festwerden unter dem Schmp. eintritt. Man kann 0.022 T. Pt zu Au, auch bei Ggw. von Cu oder von Cu und Ag, fügen. A. D. VAN RIEMSDYK (*Ann. Chim. Phys.* [5] **20**, (1880) 72).

Die Thermo-EMK. gegen Pt ist negativ und wächst mit steigendem Gehalt der Legierungen an Pt. Die Negativität wird bei wiederholtem Erhitzen des gleichen Drahtes immer stärker; sie erreicht nach 2 Stdn. bei 900° keinen unveränderlichen Endwert. Unterschiede bei höheren Tempp. bis 2 Millivolt. Vielleicht verlaufen langsam Umwandlungen, z. B. Umsetzung unausgeglichener Mischkristalle. GEIBEL. — Spez. elektrischer Widerstand (s_0) und Temp.-Koeffizienten (α) von Legierungen verschiedener D. nach BARUS:

D.°	21.16	20.99	19.40
s_0	19.1	22.3	34.0
$10^3 \times \alpha_0^{100}$	1.80	1.46	1.02
$10^3 \times \alpha_0^{357}$	1.61	1.02	0.71

Elektrische Leitfähigkeit bei 0° und Temp.-Koeffizient (0° bis 160°) nach GEIBEL:

% Pt	0	10	20	30	40
$\varkappa \times 10^4$	47.52	9.76	5.57	5.18	3.06
α	0.00326	0.00098	0.00054	0.00059	0.00037

Elektrische Leitfähigkeit (ϰ) (die in () angegebenen Zahlen sind nach den Angaben von GEIBEL für 25° ber.) und Verhältnis zur Wärmeleitfähigkeit (λ) [s. vorher] nach F. A. SCHULZE:

% Pt	0	10	20	30	40
$\varkappa \times 10^4$		10.00	4.77	3.47	2.74
	(43.71)	(9.61)	(5.49)	(5.10)	(3.03)
$\lambda/\varkappa \times 10^7$	71	76	85	86	93

HNO_3 löst außer Au Platin. P. JOHNSON (*Phil. Mag.* 40, (1812) 3). Schm. KOH, KOH + KNO_3 und $KHSO_4$, sowie sd. konz. H_2SO_4 greifen das „Platingold" [s. oben] von HERAEUS sehr wenig an. WEINECK. Gegen k. Königswasser sehr beständig. KCN-Lsg. greift bei geringem Pt-Gehalt schon in der Kälte stark an, mit steigendem weniger; bei 60% Pt ätzt nur längeres Kochen. DOERINCKEL (*a. a. O.*, 348). Löst sich in $HAuCl_4$-Lsg. anodisch. A.-G. NORDDEUTSCHE AFFINERIE (*D. R.-P.* 90276 (1896)). Vgl. hierzu theoretische Erwägungen bei F. HABER (*Z. anorg. Chem.* 16, (1898) 442).

B. *Auriplatinichlorid* (?). — Beim Eindunsten eines Gemisches der Lsgg. von $AuCl_3$ und H_2PtCl_6 scheidet sich Au ab. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 176).

C. *Platin, Gold und Kohlenstoff.* a) *Auriplatinrhodanide.* a[1]) *Allein.* α) *Auriplatorhodanid* [?]. — $K_2Pt(SCN)_4$ gibt in Aurisalz-Lsg. einen lachsfarbenen Nd. G. B. BUCKTON (*Chem. Soc. Quart. J.* 7, (1854) 22; *J. prakt. Chem.* 64, (1855) 76).

β) *Auriplatinirhodanid.* $Au_2Pt_3(SCN)_{18}$. — $K_2Pt(SCN)_6$ verhält sich wie unter α). — Zusatz von $AuCl_3$, das behufs guter Ausbeute mit Na_2CO_3 neutralisiert wird, zu $K_2Pt(SCN)_6$. — Hellbraun. NH_3 wird im Eudiometer unter Tiefgrünfärbung zunächst schnell zu 24 Mol., dann sehr langsam (eine Woche) zu im ganzen 30 Mol. (gef. 29.75 u. 29.56) aufgenommen. In der Leere werden 12 Mol. (gef. 12.49 u. 12.17) festgehalten, in NH_3 von neuem 18 Mol. (gef. 18.00 u. 18.29) addiert. PETERS (*a. a. O.*, 180).

a[2]) *Auriplatinirhodanid-Ammoniake.* — S. unter a[1], β).

b) *Auriplatochlorid-Triaethylphosphin.* $Au_2PtCl_8,4P(C_2H_5)_3$. — Siehe $[Pt\{P(C_2H_5)_3\}_4](AuCl_4)_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 491.

D. *Platin, Gold und die übrigen Metalle.* a) *Platingoldaluminium.* — Wie e, β), aber D. 4.9. A. GAWALOWSKI (*Pharm. Rdsch.* 17, 189; *Repert. Pharm.* 2, 65; *C.-B.* 1891 II, 97).

b) *Platingoldchrom.* — Verhält sich vielleicht ähnlich wie Platinsilbereisen [S. 980]. JÄNECKE.

c) *Platingoldnickel.* — Eines der binären Systeme, von denen Pt-Ni nicht untersucht ist, hat ein Eutektikum. Vielleicht tritt auch ein ternäres Minimum auf. E. JÄNECKE (*Z. physik. Chem.* 67, (1909) 679).

d) *Platingoldkupfer.* α) *Allein.* — Die drei binären Mischungen besitzen eine lückenlose Reihe von Mischkristallen und ein Minimum. JÄNECKE (*a. a. O.*, 678). Der Guß ist, wie bei Platingold [S. 982], nicht homogen. MATTHEY.

β) *Mit Wolfram.* — Unter Verwendung von WO_3 stellt Th. MEIFFREN (*Engl. P.* vom 18. 3. 1878; *C.-B.* 1879, 576) eine Legierung her.

e) *Platingoldsilber.* α) *Allein.* — Das System gehört zu denen mit einem Umwandlungspunkt. [Abbildung des besonderen Typus im Original.] JÄNECKE (*a. a. O.*, 682). Der Guß ist, wie bei Platingold [S. 982], nicht homogen. MATTHEY. — Eine Legierung aus 67 1/2 bis 70% Au, 25 Ag und 5 bis 7 1/2 Pt ist etwas härter als Platin. E. B. CRAFT u. J. W. HARRIS, übertragen auf WESTERN ELECTRIC Co. (*Am. P.* 937284; *Electrochem. Metall. Ind.* 7, (1909) 496). — Verhält sich beim Abtreiben wie Platinsilber [S. 968]. SHARWOOD. — HNO_3 löst eine Legierung aus 1 T. Pt, 10 T. Au und 30 oder mehr T. Ag vollständig, VAUQUELIN, H. DEBRAY (*Compt. rend.* 104, (1887) 1581); löst viel mehr Pt als aus Platinsilber. Die Lsg. hat die braune Farbe des Platininitrats. H. ROSE-R. FINKENER (*Handb. anal. Chem. 6. Aufl., Leipzig* 1867, I, 389). Es bilden sich Pt-Verbb., die dann teils in HNO_3 (zu einem viel größeren Teile als Platinsilber [S. 969]), teils in andern Mitteln (W., HCl, H_2SO_3) l. sind. [Einzelheiten im Original.] A. VON DER ROPP (*Eine Unters. üb. die Oxydation des Pt durch HNO_3, wenn seine*

Legierungen mit Ag und andern Metallen u. s. w., Dissert., Berlin **1900**, 14). Druck steigert die Löslichkeit des Pt beträchtlich (Gegensatz zum Platinsilber). Dabei löst sich auch das Au in der HNO_3, am stärksten in verd. (D. 1.174 und 1.152). Ropp (*Dissert.*, 34). — Eine Legierung aus 8 T. Pt, 3 Au, 1 Ag wird von Zahnärzten verwendet. F. A. Bolley (*Dingl.* **129**, (1853) 444).

β) Mit Aluminium. — Eine Legierung aus 4 T. Pt, 8 Au, 2.5 Ag, 80 Al von D. 5.0 ist hoch politurfähig und sehr widerstandsfähig gegen äußere Einflüsse. Anwendung für Normal-Gewichtssätze. Gawalowski.

γ) Mit Kupfer. — Der Guß ist, wie bei Platingold [S. 982], nicht homogen. Matthey. — Eine Legierung für elektrische Kontakte besteht aus 45% Pt, 15 Au, 25 Ag, 15 Cu. R. B. Graf (*Am. P.* 1 101 534; *Chem. Abstr.* 8, (1914) 2866).

Platin und Quecksilber.

A. *Platinamalgame.* a) *Darstellung.* — 1. Geschmiedetes Pt nimmt kein Hg an, in der Kälte selbst in 6 Jahren nicht. Beim Erhitzen erhält es einen Ueberzug von Hg, der sich abwischen läßt. J. F. Daniell (*J. Roy. Inst.*; *Schw.* **33**, (1821) 110; *Pogg.* **20**, (1830) 260). Pt wird bei gewöhnlicher Temp. von Hg nicht durchdrungen, Horsford (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **13**, 305; *J. prakt. Chem.* **56**, 374; *J. B.* **1852**, 414); wird bei längerer Berührung von Hg, besonders beim Kochen, angegriffen und in ein schwarzes Pulver verwandelt, während nur eine ganz geringe Menge von Hg aufgenommen wird. J. M. Crafts (*Bull. soc. chim.* [2] **49**, 856; *J. B.* **1888**, 648). Pt amalgamiert sich, L. Cailletet (*Compt. rend.* **44**, 1250; *Dingl.* **145**, 118; *J. B.* **1857**, 249); löst sich wenig in Hg. W. Ramsay (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 532). Pt läßt sich nach der Berührung mit NH_3 oder Alkalihydroxyden nur bei Ggw. einer Mineralsäure amalgamieren, weil es oberflächlich oxydiert ist. Skey (*Chem. N.* **22**, (1870) 282). Nur Amalgame benetzen Pt, nicht Hg, wohl infolge der Unterschiede in der Oberflächenspannung. G. Mc Phail Smith u. H. C. Bennett (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, 622; *C.-B.* **1900** II, 15). Reinheit der Pt-Oberfläche ist für die Amalgamation erforderlich. Man taucht das Pt in sd. HNO_3 und glüht mehrmals weiß. M. Krouchkoll (*J. Phys.* [2] **3**, 139; *Wied. Ann. Beibl.* **8**, (1884) 655). Hg greift Pt erst von 400° ab an. Englisch (*Wied. Ann.* **50**, (1893) 106). Zur Darst. von fl. Amalgam taucht man rotglühendes Pt in Quecksilber. Hockin u. Taylor (*J. Telegr. Eng.* **8**, 282; *Wied. Ann. Beibl.* **3**, (1879) 751). — 2. Fein verteiltes reines Pt, z. B. Schwamm, amalgamiert sich leicht, Daniell, R. Böttger (*J. prakt. Chem.* **3**, (1834) 283), C. Engler u. L. Wöhler (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 7), besonders, wenn man den Mörser erwärmt, Böttger, das Gemenge mit Essigsäure oder Neutralsalsalz enthaltendem W. reibt. Daniell. Platinschwarz amalgamiert sich wegen des Oxyd-Gehalts schwer, wobei sich das Amalgam mit einer schwarzen Oxydhaut bedeckt. Engler u. Wöhler. Pt und graues Hg, die getrennt aus ihren Lsgg. durch Mg abgeschieden sind, lassen sich nicht zu einem Amalgam verreiben. Tarugi (*Gazz. chim. ital.* **26** I, 425; *Ber.* **29**, *Ref.* 691; *C.-B.* **1896** II, 341 [I]). Man verreibt (am besten 100 T. Hg auf 5 oder 10 ganz feinen Pt-Schwamm) im eisernen Mörser unter gelinder Erwärmung des Bodens. E. Melly (*J. prakt. Chem.* **16**, (1839) 235). Pt-Mohr nimmt Hg-Dampf auf. T. Ihmori (*Wied. Ann.* **28**, (1886) 81). Durch H agglomeriertes Pt [S. 59] bildet sehr leicht ein in wenigen Stunden fest werdendes Amalgam. A. Tribe (*J. Chem. Soc.* [2] **12**, (1874) 419). Man kocht Hg mit Platinschwarz in evakuierten Röhren. Hockin u. Taylor. — 3. Pt amalgamiert sich schnell unter Mitwirkung des galvanischen Stroms [wenn man z. B. das Hg mit einer Säure bedeckt und das Pt hindurchführt]. J. S. C. Schweigger (*Schw.* **12**, (1814) 224). Pt läßt sich (wie Fe) am besten bei Ggw. von Zn [s. *ds. Handb.* V, 2, 1230] amalgamieren. P. Casamajor (*Am. Chemist* **6**, (1876) 450; *Chem. N.* **34**, (1876) 34). — 4. Pt, auf dem Hg elektrolytisch niedergeschlagen ist, läßt sich durch

Erwärmen nicht von ihm befreien; ein Teil ist fest vereinigt. TH. WILM (*Ber.* **13**, (1880) 1198). Pt amalgamiert sich als Kathode bei der Elektrolyse von Mercurisalz-Lsgg. sofort. R. ABEGG, THE REASON MFG. COMP. LTD. u. H. ST. HATFIELD (*D.R.-P.* 186878 (1905); *C.-B.* **1907** II, 1277). Beim elektrolytischen Niederschlagen von Hg auf Pt wird, wie schon früher vermutet wurde, eine Legierung gebildet. V. BORELLI (*Gazz. chim. ital.* **37**, (1907) I, 428). Bei der Elektrolyse von Hg in KCN-Lsg. in Platinschalen geht äußerst wenig Hg als Amalgam in das Pt ein. W. L. HARDIN (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 990; *C.-B.* **1897** I, 21). — 5. Man erhitzt $PtClJ_8$ mit Hg im Rohr so hoch, daß das Hg siedet und preßt den Ueberschuß an Hg durch Leder ab. Das Pt wirkt im Entstehungszustande. Ausbeute mehrfach so groß wie das Gew. des Hg. So fest, weich. W. W. MATHER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **27**, (1835) 263). — 6. Pt wird durch Alkaliamalgam leicht, H. DAVY, am besten, W. KETTEMBEIL (*Studien üb. elektrolyt. Amalgam-B. u. s. w., Dissert., Göttingen* (*Leipzig*) **1903**, 12), amalgamiert. [Vgl. a. *ds. Handb.* V, 2, 984 u. 1053]. Auch NH_4-Amalgam ist verwendbar. A. C. CHRISTOMANOS (*Verh. d. Naturf.* **1884**, 68; *Ber.* **36**, (1903) 2082). Als Ursache der Amalgamierung ist eine Pt-K-Legierung anzunehmen. BERZELIUS. Man verreibt angefeuchteten Platinmohr mit weichem Natriumamalgam, bis die Pt-Teilchen angequickt sind, setzt reines Hg hinzu, reibt längere Zeit und preßt die butterweiche silberhell glänzende M. in Leder aus. So mit 7.9% Pt. J. SCHUMANN (*Unterss. von Amalgamen, Dissert., Erlangen* **1891**; *Wied. Ann.* **43**, (1891) 111). — 7. Aus wss. H_2PtCl_6 durch Hg nach längerer Zeit teigig. J. P. JOULE (*J. Chem. Soc.* [2] **1**, 378; *J. B.* **1863**, 282). So erhält man Gemenge. TARUGI (I). Preßt man das [wohl ebenso erhaltene] Amalgam unter starkem Druck, so entsteht $PtHg_2$. J. P. JOULE (*Rep. Brit. Assoc. Transact.* **1850**, 55). Beim Schütteln von 1- bis 2%ig. Zn-Amalgam mit H_2PtCl_6. [Näheres in *ds. Handb.* V, 2, 504.] LÖW (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, 307; *J. B.* **1870**, 205). — 8. Man bringt in konz. H_2PtCl_6 1%ig. Na-Amalgam. Hierbei entwickelt sich reichlich H. Bei zu großer Konz. scheidet sich Pt als zartes schwarzes Pulver ab. BÖTTGER. — 9. Man reibt 2 Vol. mit W. zu einem Brei angemachtes $(NH_4)_2PtCl_6$ mit ungefähr 1 Vol. Na-Amalgam zusammen. $(NH_4)_2PtCl_6$ schwärzt sich unter zischender Entw. von NH_3 [und H]. Nach beendigter Gasentw. ist das Amalgam gebildet, das mit W. durch Dekantieren gewaschen wird. BÖTTGER. So erhält man ein Gemenge. TARUGI (I). — 10. $Hg(CN)_2$-Lsg. wird von Pt selbst beim Kochen nicht zers. Nach Zugabe von ein wenig KCN aber scheidet sich sofort Hg aus, das sich mit dem Pt vereinigt. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. H. DEBRAY (*Compt. rend.* **82**, 241; *J. B.* **1876**, 300). Pt scheidet aus konz. $K_2Hg(CN)_4$-Lsg. Hg aus. G. MC PHAIL SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, 540; *C.-B.* **1905** II, 16). — 11. Hg fällt aus verd. Pt-Lsgg. Legierungen. F. MYLIUS u. O. FROMM (*Ber.* **27**, (1894) 630). [So aus den Angaben im Original zu schließen. P.] Auf $PtCl_4$-Papier, das mit etwas KCl benetzt ist, wird die Einw. von Hg-Dampf (Papier ½ m über dem Hg aufgespannt) nach 1 Stunde sichtbar. A. HILGER u. VON RAUMER (*Freie Vereinig. bayer. Vertreter angew. Chem.* **10**, 111; *C.-B.* **1892** I, 784). — 12. Man fällt Pt-Salze mit Na-Amalgam. HOCKIN u. TAYLOR. 13. Durch Reduktion gemischter $PtCl_4$-$HgCl_2$-Lsg. mit Mg. Der schwarze flockige Nd. kann mit 1 bis 99% Pt dargestellt werden. Er enthält sämtliches Pt und Hg der Lsg. Selbst das Amalgam mit 99% Hg läßt u. Mk. kein freies Hg erkennen. TARUGI (I). — 14. Ebenso durch Hydrazin. U. Mk. (mit Abbé'schem Apparat) bei etwa 480facher Vergrößerung im hellen wie im dunklen Feld amorphe dunkle M.; die Ggw. von Hg wird nicht wahrgenommen (wohl aber, wenn die Reduktion der Lsgg. von Pt und Hg gesondert vorgenommen wird und die Prodd. dann erst vermengt werden). N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) II, 184).

b) *Eigenschaften.* — Nach (2) fest, wenn Pt vorherrscht, salbenartig weich bei vorwiegendem Hg. Verliert erst in starker Rotglut das Hg. Das Pt bleibt fein verteilt und blasig, DANIELL, wenn jedoch während des Glühens Druck angewendet wird, bearbeitbar zurück. MUSSIN-PUSCHKIN

(*Gehl.* **3**, (1804) 453). Beim Schütteln von Pt-Schwamm mit Hg und etwas W. erhält man auf der Oberfläche ein halbfl. Amalgam, bei Zusatz von Essigsäure oder Neutralsalz ein butterartiges von mattem Metallglanz, das wie angelaufenes Blei aussieht und große Aehnlichkeit mit dem beim Elektrolysieren von NH_3 mit Hg-Kathode entstehenden Amalgam hat. DANIELL. Zum Ueberziehen des Cu, Ag und Au mit Pt anwendbar. (*Gilb.* **24**, (1806) 402). Weich, teigartig. Gibt beim Pressen in Gemsleder einen Teil des Hg ab. MELLY. Das Amalgam nach (5) fühlt sich ebenso an und gibt beim Pressen zwischen den Fingern denselben Ton wie Ag- und Au-Amalgam. MATHER. — Nach (6) entstandenes 7.9 %ig. hat D. 10.386, nach dem Auskochen unter W., Abkühlen und Kneten 12.178 (ber. 13.99). Enthält sehr viel Gas absorbiert, sodaß es nach dem Erhitzen unter W. wie Bimsstein aussieht. Beständig in W. und Luft. SCHUMANN (*a. a. O.*, 112). Das Vol. ist bei späterer Erwärmung größer als bei der ersten, weil die bei der Erwärmung gel. Kristalle sich nur langsam wieder bilden. Auch während und nach der Abkühlung ist das Vol. für jede Temp. größer als bei der Erwärmung hierauf. SCHUMANN (*a. a. O.*, 122). — Nach (7) entstehen verschieden zusammengesetzte Amalgame, die auf 100 T. Hg (a) 12, (b) 15.48, (c) 21.6, (d) 34.76, (e) 43.2 Pt (ber. für $PtHg_2$ 49.5) enthalten. (a) ist weich, von lebhaftem Metallglanz, fettig anzufühlen; (b) gleichfalls weich, erst beim Reiben glänzend, D. 14.29; (c) und (d) fast dunkelgrau, nicht glänzend; (d) von D. 14.6; (e) blieb unter sehr starkem Druck. JOULE. — Nach (8) und (9) dickfl. Brei, der hartnäckig Hg festhält. Erhitzen im Uhrglase über einer einfachen Spirituslampe gibt unter Kochen eine graue zusammenhängende M., diese nach dem Abkühlen, Pulvern und Wiederglühen ein schwarzes mattes Pulver, das auch nach längerem Erhitzen noch 7.7 % Hg enthält. Es zeigt nach mehrstündigem Kochen mit konz. HNO_3, die selbst in 24 Stunden fast gar kein Hg entzieht, Waschen mit W. und Trocknen die entzündenden Wrkgg. des Pt auf H und A. in hohem Maße, seines Gehaltes an Quecksilber ungeachtet. Bei stärkerem Glühen hinterläßt es graues zusammengesintertes Pt, das H nicht mehr entzündet. Das schwarze Pulver löst sich nicht in k., aber in w. Königswasser. Digeriert man das nicht erhitzte Amalgam sogleich mit oft erneuerter HNO_3, so hinterbleibt ein schwarzes Pulver, mit wenig glänzenden Teilen von reinem Pt gemengt, das in der Kälte lufthaltigen H nicht entzündet, aber in der Wärme darin unter Knistern und Funkensprühen erglüht und sich unter Entzündung des H in Platinschwamm verwandelt. BÖTTGER.

EMK. gegen amalgamiertes Zn in H_2SO_4 (1 T. von D. 1.838 in 19 T. W.) bzw. in fast konz. $ZnSO_4$-Lsg. für fl. Amalgam 1.363 bzw. 1.169 Volt, für festes 1.168, für Amalgam mit einer Spur Pt 1.086. HOCKIN u. TAYLOR. — Bei der Dest. von mit Pt gesättigtem Hg bei 200° geht auf 100 Millionen T. Hg 1 T. Pt mit über. G. A. HULETT (*Phys. Rev.* **33**, (1911) 309). — H wird, selbst von sehr verd. Amalgam, absorbiert. Dies läßt sich leicht mit Hilfe eines mit verd. H_2SO_4 gefüllten Kapillarelektrometers zeigen, indem man Pt zum unteren Hg fügt und die große Hg-Oberfläche kathodisch polarisiert. Die H-Polarisation gibt sich bei Kurzschluß des Elektrometers durch eine Vermehrung der Oberflächenspannung zu erkennen, die an der höheren Stellung des Meniskus in den Kapillaren beobachtet werden kann. Der Einfluß einer einmaligen H-Polarisation mit 4 Volt war noch nach 4 Stdn. merklich, während die Polarisation einer reinen Hg-Fläche immer innerhalb einer Minute verschwand. G. MEYER (*Wied. Ann.* **53**, (1894) 857). — Die bei Amalgamen mit Metallen, die positiv gegen Hg sind, beobachtete Erscheinung [*ds. Handb.*, V, 2, 414], daß ein auf die Oberfläche gebrachter Tropfen von saurem W. sich infolge Oxydation des Hg und Reoxydation durch inneren Strom bewegt, tritt bei Pt-Amalgam nicht auf. R. SABINE (*Rep. Brit. Assoc.* **1878**, 435; *Phil. Mag.* [5] **6**, (1878) 211). — Eine Spur Pt im Hg verhindert fast völlig die B. von NH_4-Amalgam aus Na-Amalgam und NH_4Cl-Lsg. G. MICHAUD (*Am. Chem. J.* **16**, (1894) 488; *Ber.* **28**, (1895) *Ref.*, 373).

Emulsionen werden mit W. (15 Sekunden langes Schütteln von platinhaltigem Hg mit W.), NH_3, H_2SO_4, NH_4Cl- und NaCl-Lsg., Glycerin, Aceton, A., Ae., Terpentinöl, CCl_4,$CHCl_3$, nicht aber mit Bzl. unter Aufblähen (mit W. etwa um das fünffache Vol.) gebildet. Am einfachsten durch Schütteln von 2 ccm Hg mit 12 ccm W., dem einige Tropfen 10 %ige $PtCl_4$-Lsg. zugesetzt sind. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **144**, 593; *C.-B.* **1907** I, 1664). Die Emulsion bildet sich schon bei sehr wenig Pt. So verfünffacht ein Amalgam mit 0.57 % Pt sein Vol. beim Schütteln mit W. Auch eins mit 0.038 % Pt bläht sich noch merklich auf.

Die B. der Emulsion wird durch die Natur des Pt und der Fl., sowie (da das Pt-Amalgam unl. in Hg ist) durch die Ggw. eines in Hg l. Amalgams beeinflußt. Ein Amalgam aus sehr fein verteiltem Platinmohr liefert äußerst voluminöse Emulsionen, eins aus stärker geglühtem Mohr weniger voluminöse, eins aus Pt-Feilspänen emulgiert sich nicht mit W. Eine Emulsion aus 5%ig. Gelatine-Lsg. und 0.57%ig. Pt-Amalgam zeigt u. Mk. die Struktur von Seifenschaum, in dem das Gas durch Fl. ersetzt ist. Fl. Amalgame, die in Hg l. sind (wie die des Zn, Pb, Ca, Sn) verhindern die B. der Emulsion. P. LEBEAU (*Compt. rend.* **144**, 843; *Ann. Chim. Phys.* [8] **11**, 340; *C.-B.* **1907** II, 25, 1593). Mit Na versetztes Pt-Amalgam bläht sich beim Schütteln mit W. noch auf und emulgiert sich mit ihm. MOISSAN. Die Leichtigkeit der Emulsionierung dürfte auf die Wrkg. der Oberflächenspannung zwischen der Fl., Pt-Amalgam und Hg zurückzuführen sein. An der B. der Emulsion mit Ae. sind elektrische Erscheinungen beteiligt. Verschließt man die Röhre, die das Pt-Amalgam und den Ae. enthält, mit dem Finger und schüttelt, so entsteht keine Emulsion, wohl aber bei Verschluß mit einem reinen trockenen Kork, besser noch mit einem Kautschukstopfen. LEBEAU. Die Emulsion mit W. ist halbfest, butterweich; gegen Hitze (100°) und Kälte (−80°) beständig, scheidet aber in der Leere etwas W. ab unter Abnahme des Vol. und geringer Entw. von Gas. MOISSAN. Die wss. Emulsionen aus einem Amalgam mit weniger als 0.1% Pt sind wenig beständig. LEBEAU.

Unl. in Hg. LEBEAU. — Konz. HNO_3 löst (aus Amalgamen nach (14)) um so mehr Pt, je mehr Hg vorhanden ist, um so mehr Hg, je geringer der Pt-Gehalt ist, und zwar nach folgenden Verhältnissen [Pt bzw. Hg = Gew.-T. Pt bzw. Hg auf 99 T. Hg + Pt, p_1 bzw. p_2 = % Pt bzw. Hg in konz. HNO_3 l. bzw. unl.; Kurven im Original]:

Pt	4.64	8.88	16.31	22.63	32.77	38.70	43.82	49.56	61.90	70.90	82.97	90.69
p_1	99.94	92.3	70.7	58.1	43.1	29.9	18.5	14.1	8.7	6.7	5.9	4.7

Hg	91.11	83.67	62.13	50.63	29.09	17.02
p_2	1	3.5	11.87	22.50	50	99.5

N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) II, 179). [Vgl. a. TARUGI (I).] — Einfluß von K-Amalgam auf die Löslichkeit des Pt in KCN: F. GLASER (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 17).

B. *Platin, Quecksilber und Stickstoff.* a) *Mercuroplatonitrit. Basisch.* $Hg_2O,Hg_2Pt(NO_2)_4,H_2O$. — Man fällt wss. $K_2Pt(NO_2)_4$ mit schwach saurem Mercuronitrat (auch bei überschüssigem Hg-Salz nicht quantitativ) und trocknet über H_2SO_4. — Gelbweißer, sich schnell absetzender Nd. aus mkr. zugespitzten kurzen flachen, kreuzweise zusammengewachsenen Prismen. Verliert bei 60° 1 Mol. H_2O (gef. 1.52%, ber. 1.48) und wird dabei gelb. Schwärzt sich bei 100°. Gef. (nach dem Trocknen bei 60°) 68.69% Hg_2O, 18.06 PtO (ber. 69.45, 17.86). J. LANG (*Om några nya platinaoxydulföreningar, Dissert., Upsala* 1861, 45; *J. B.* 1861, 319); L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) VII, 27 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] **9**ª, (1877) XV, 75 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 263).

b) *Mercuriplatonitrit.* — Beim Vermischen sd. Lsgg. von $HgCl_2$ und $Ag_2Pt(NO_2)_4$ fällt gelbes AgCl. Das Filtrat setzt eine gelbe amorphe wl. Verb. ab, die sich auch beim Verdunsten über H_2SO_4 stets, jedoch im Gemisch mit kleinen hellgelben Kristallen, bildet. Die Kristalle konnten nicht frei vom amorphen Prod. erhalten werden. NILSON.

C. *Platin, Quecksilber und Halogene.* C¹. *Mit Chlor.* a) *Quecksilberplatinchloride. Von fraglicher Zusammensetzung.* a¹) *Platoverbindungen.* — $HgNO_3$ fällt aus K_2PtCl_4-Lsg. einen dunkelbraunen amorphen unl. Nd., der in der Mutterlauge bald schwarz wird. — $HgCl_2$ löst sich reichlich in H_2PtCl_4, krist. aber beim Abdampfen der Lsg. (auch bei gewöhnlicher Temp.) wieder unverändert aus. NILSON (I, 15; II, 34; *Ber.* **9**, (1876) 1146 [III]; *J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 279).

a[2]) *Platiniverbindungen.* — HgCl löst sich in w. H_2PtCl_6. Die Lsg. bildet beim Erkalten nicht näher untersuchte Kristalle. VON BONSDORFF (*Pogg.* **19**, (1830) 353). HgCl zers. sich mit H_2PtCl_6 in sich lösendes $HgCl_2$ und sich abscheidendes Hg. Aus der Lsg. krist. beim Eindampfen zuerst viel $HgCl_2$; dann bleibt eine dunkelbraune sehr zerfließliche amorphe, $HgCl_2$ und $PtCl_4$ enthaltende M. zurück, in deren wss. Lsg. NH_3 einen hellgelben, Hg, Pt und NH_3 enthaltenden Nd. erzeugt. K. BIRNBAUM (*Z. Chem.* [2] **3**, 521; *J. B.* **1867**, 320). — $HgCl_2$ liefert mit $PtCl_4$ wohl deshalb keine Verb., weil $HgCl_2$ selbst einen entschieden negativen Charakter hat. NILSON (II, 34; III, 1057).

b) *Quecksilberplatinoxychloride.* b[1]) *Mercuromercuriplatooxychlorid.* 2HgO, 2HgCl,$PtCl_2$,$5H_2O$. — Aus $HgNO_3$ und wss. H_2PtCl_6. BERZELIUS (*Lehrb.*). Bei fraktionierter Fällung werden die Ndd. immer langsamer braun, zuletzt bleiben sie gelb. Sie verlieren bei einmaligem Waschen fast das gesamte NO_3, gehen aber bei längerem Waschen durchs Filter; enthalten stets H_2O, das bei 115° noch nicht entweicht. Wendet man H_2PtCl_6 im Überschuß an, so zeigen die Ndd. eine wechselnde Zus. In der Hitze erhält man metallisches Platin. Man gießt überschüssiges $HgNO_3$ in k. H_2PtCl_6-Lsg. (1) oder umgekehrt (2). COMMAILLE (*Bull. soc. chim.* [2] **6**, 263; *J. B.* **1866**, 268). — Brauner, BERZELIUS, anfangs hellgelber, bald braun werdender Nd. COMMAILLE. Gelindes Erhitzen liefert ein Sublimat von HgCl und einen Rückstand von PtO, BERZELIUS, Erhitzen im Rohr ein weißes stellenweise rotes Sublimat von HgCl, wenig HgO, etwas $HgCl_2$ und einen Rückstand von Pt. NH_3 schwärzt schnell, KOH noch schneller. Sd. HNO_3 löst langsam, aber vollständig; sd. HCl scheidet Platinschwarz ab. COMMAILLE.

			COMMAILLE. nach (1)	(2)
4Hg	800	63.39	65.28	64.25
Pt	198	15.69	14.85	15.04
4Cl	142	11.25	11.27	11.70
2 O + $5H_2O$	122	9.67		
$Hg_4PtO_2Cl_4,5H_2O$	1262	100.00		

b[2]) *Mercurihydroxychlorplatinate.* α) *Monochlorplatinat.* $HgPt(OH)_5Cl$. — Man versetzt die essigsaure Lsg. des Ba-Salzes mit überschüssigem $Hg(C_2H_3O_2)_2$, läßt absetzen, wäscht und trocknet über $CaCl_2$. — Bräunliche Flocken. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] **11**, (1902) II, 273; *Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) I, 144); A. MIOLATI mit I. BELLUCCI (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 262).

	Berechnet	MIOLATI mit BELLUCCI. Gefunden		
Pt	37.78	37.40	37.49	
Cl	6.68			6.41

β) *Mercuridichlorplatinat.* $HgPt(OH)_4Cl_2$. — Man fällt $H_2Pt(OH)_4Cl_2$-Lsg. durch gesättigte $Hg(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade. — Gelblich roter, nach dem Trocknen dunklerer Nd. L. in HCl. A. MIOLATI mit U. PENDINI (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 257).

	Berechnet	MIOLATI mit PENDINI. Gefunden			
Hg	37.43				37.02
Pt	36.49			36.23	36.0
Cl	13.28	13.0	12.9		

c) *Mercuriplatochlorid-Ammoniak.* $HgPtCl_4$, $4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4]HgCl_4$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 442.

d) *Amidomercurichlorid-Platinichlorid.* $NH_2HgCl,PtCl_4$. — Man versetzt NH_2HgCl-Lsg. in NH_3 mit verd. $PtCl_4$-Lsg. und trocknet über konz.

H_2SO_4. — Gelber kristallinischer Nd. — Gef. 34.08% Hg, 33.02 Pt (ber. 33.98, 33.13). H. SAHA u. K. N. CHOUDHURY (*Z. anorg. Chem.* 86, (1914) 228).

e) *Mercurisulfidchlorid-Platoplatinisulfid.* $2HgS,2HgCl_2,2PtS,PtS_2$. — Man läßt überschüssige gesättigte $HgCl_2$-Lsg. auf die frisch bereiteten Kristalle von $2Na_2S,2PtS,PtS_2$ [S. 822] unter Luftabschluß einwirken, bis keine Farbenänderung mehr eintritt. Bei anderer Konz. und Dauer der Einw. scheint sich der $HgCl_2$-Gehalt zu ändern. — Schwammartig ausgetrocknetes Haufwerk von dunkelaschgrauen fast glanzlosen dünnen Nadeln. Völlig luftbeständig. Erhitzen in der Röhre liefert ein Sublimat von HgS, Hg und HgCl; Erhitzen an der Luft zuerst $HgCl_2$, bei höherer Temp. unter Verglimmen SO_2 unter Hinterlassung von Pseudomorphosen des Pt. HCl greift selbst in der Wärme nicht an. Königswasser zers., löst aber selbst bei langem Kochen nicht vollständig. R. SCHNEIDER (*Pogg.* 133, (1869) 663; *J. prakt. Chem.* [2] 2, (1870) 166).

			SCHNEIDER.
4Hg	800	46.32	
3Pt	594	34.34	34.94
6S	192	11.12	12.23
4Cl	142	8.22	6.62
$Hg_4Pt_3S_6Cl_4$	1728	100.00	

C². *Platin, Quecksilber und Brom. Mercuritetrabromplatinat.* $HgPt(OH)_2Br_4$. — Man mischt wss. $PtBr_4$ und $Hg(C_2H_3O_2)_2$, wäscht gut aus und trocknet in der Leere. — Dunkelbrauner Nd. A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] 9, (1900) II, 143; *Gazz. chim. ital.* 30, (1900) II, 583; *Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 225).

	Berechnet	MIOLATI u. BELLUCCI. Gefunden			
Pt	25.8	25.7	25.8	25.9	
Br	42.7			42.3	42.5

C³. *Platin, Quecksilber und Jod.* a) *Mercuritetrajodplatinat.* $HgPt(OH)_2J_4$. — Aus alkoh. PtJ_4-Lsg. durch konz. wss. $HgCl_2$ in Ggw. von $NaC_2H_3O_2$. Gutes Waschen mit W. Trocknen über H_2SO_4 in der Leere. — Roter Nd. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] 11, (1902) I, 11; *Gazz. chim. ital.* 33, (1903) I, 147).

	Berechnet	BELLUCCI. Gefunden		
Hg	21.39			21.67
Pt	20.80	20.78	20.70	
J	54.18		53.83	

b) *Mercuriplatojodid-Ammoniak.* $Hg_2PtJ_6,4NH_3$. — S. $[Pt(NH_3)_4](HgJ_3)_2$ bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 448.

c) *Quecksilberplatonitritjodide.* α) *Mercuroplatonitritjodid. Basisch.* $Hg_2O,2Hg_2Pt(NO_2)_2J_2,9H_2O$. — Man mischt aeq. Mengen $BaPt(NO_2)_2J_2$ und $HgNO_3$ in konz. Lsgg. — Dunkelbraune undeutlich kristallinische unl. Fällung. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] 10, (1879) XVI, 26 [IV]; *J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 195 [V]).

	Berechnet		NILSON. Gefunden		
6Hg	1200	48.66	48.68		
2Pt	396	16.05		15.71	15.85

β) *Mercuriplatonitritjodid.* (?) — Konnte aus $BaPt(NO_2)_2J_2$ und $HgCl_2$ nicht erhalten werden. NILSON (IV, 27; V, 196).

D. *Platin, Quecksilber und Kohlenstoff.* a) *Mercuroplatooxalat.* $Hg_2Pt(C_2O_4)_2$, xH_2O. α) *Dunkle Modifikation. Mit 1½ Mol. H_2O.* — Aus dem dunklen Na-Salz und $HgNO_3$. — Strohgelbes amorphes Pulver. Gibt bei 100° ½ Mol. H_2O (gef. 1.20 u. 1.30%, ber. 1.12) ab. H. G. Söderbaum (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **42**, (1885) X, 31).

β) *Helle Modifikation. Mit 2 Mol. H_2O.* — Aus hellem Alkalisalz und $HgNO_3$. — Gelber amorpher Nd., etwas heller als α). Gibt bei 100° 2 Mol. H_2O ab. Söderbaum.

α)	Berechnet	Söderbaum. Gefunden		β)	Berechnet	Söderbaum. Gefunden	
Hg	50.13	50.16		Hg	49.57		50.69
Pt	24.44		24.42	Pt	24.16	24.19	
				H_2O	4.46		4.10

b) *Mercuriplatincyanide.* α) *Platoverbindungen.* α¹) $HgPt(CN)_4$. — S. a. unter α²). — 1. Man fällt $K_2Pt(CN)_4$ mit $HgCl_2$. Gmelin; J. W. Döbereiner (*Pogg.* **37**, (1836) 545; *Ann.* **17**, (1836) 250); A. Schafařik (*Ber. Wien. Akad.* [II] **17**, (1855) 57; *J. prakt. Chem.* **66**, (1855) 415). — 2. Man kocht $2HgNO_3,5HgPt(CN)_4,H_2O$ mit reinem W., Döbereiner, erhitzt es auf 200° bis 250°, da durch Waschen mit h. W. das $HgNO_3$ nicht völlig entfernt werden kann. Schafařik. — Weiß. Gmelin; Döbereiner. Bräunt sich über 300° schwach, ohne die Zus. zu ändern. Schafařik. Zerfällt beim Erhitzen im Rohr in CN, Hg und etwa 48% $Pt(CN)_4$; verbrennt beim Erhitzen auf dem Blech ohne zu verpuffen, unter Glühen, und hinterläßt Platinschwamm von großer Zündkraft. Döbereiner. Gibt bei langsamem Erhitzen im Platintiegel bis zur Rotglut Hg und CN ab und hinterläßt gelbes $Pt(CN)_2$, das erst bei lichter Rotglut unter Verlust von CN schwarz wird und an der Luft schnell zu Platinschwamm verglimmt. Schafařik. — H_2S zers. in HgS und $H_2Pt(CN)_4$. L. in h. HCl, ohne Entw. von N_2O_3 oder HCN, zu einer fast farblosen Fl., die durch KOH gelb gefällt wird und beim Abdampfen zur Trockne einen stellenweise gelb, rot und blau gefärbten, bei starkem Erhitzen in $HgCl_2$, HCN und $Pt(CN)_2$ zerfallenden Rückstand hinterläßt. KOH oder $Ba(OH)_2$ bilden unter Abscheidung von HgO Lsgg. von $K_2Pt(CN)_4$ oder $BaPt(CN)_4$. Uebergießen mit k. $HgNO_3$-Lsg. verwandelt in einigen Stunden in c, α). Dieses wird aber beim Erhitzen wieder weiß, bis das W. verdampft ist, wonach sich der Rückstand blau und beim stärkeren Erhitzen ziegelrot färbt. Döbereiner. — Gef. 38.36, 39.55 u. 39.72, Schafařik, 38% Pt. Döbereiner (ber. 39.44).

α²) $Hg_6Pt_5(CN)_{22}$ [?]. — Ist dieselbe Verb. wie α¹). Schafařik. — 1. Aus verd. Lsg. der K-Verb. durch $HgCl_2$. — 2. Aus c, β) durch Behandeln mit h. oder anhaltendes Waschen mit k. W. — Weißer Nd. Beim Trocknen sublimiert Hg. Unl. in W. und HNO_3; l. in HCl zu einer klaren Fl. H_2S gibt unter Entw. von HCN beim langsamen Verdampfen Kristalle von $H_2Pt(CN)_4$ (gef. 65.35% Pt, ber. 65.07). $HgNO_3$-Lsg. färbt blau unter B. von c, β). — Die Analysen (gef. nach dem Trocknen bei 100° 55.35% Hg, 26.82 Pt) führen wegen der Zersetzlichkeit zu keiner Formel. Dennoch ist die obige anzunehmen. B. Quadrat (*Ann.* **63**, (1847) 183).

β) *Platiniverbindungen* (?). — Mit $K_2Pt(CN)_6$ gibt $HgNO_3$ einen dunkelblauen Nd., während $Hg^{\cdot\cdot}$-Salze weiß fällen. Knop.

γ) *Mercuriplatocyanid-Ammoniak.* $HgPt(CN)_4,4NH_3,xH_2O$. — Man digeriert α²) mit NH_3 und verdunstet die klare Lsg. langsam. — Gut ausgebildete Kristalle. Aehnlich der Cu-Verb. [S. 961]. Quadrat.

c) *Mercuronitrat-Mercuriplatocyanide.* α) $2HgNO_3.5HgPt(CN)_4.H_2O$. — S. a. unter β). — Aus $HgNO_3$ und $K_2Pt(CN)_4$, GMELIN, DÖBEREINER, C. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1847**, 115; *J. prakt. Chem.* **41**, (1847) 184; *Pogg.* **73**, (1848) 117), unter geringer Entw. von N_2O_5. DÖBEREINER. — Smalteblauer, GMELIN, RAMMELSBERG, DÖBEREINER, dicker, GMELIN, Nd. Verpufft beim starken Erhitzen auf dem Blech unter Funkensprühen und Zischen. Das $HgNO_3$ läßt sich durch Waschen mit k. HNO_3 enthaltendem W. nicht entziehen, wohl aber beim Kochen mit reinem W., DÖBEREINER, auch so nicht. [Vgl. unter b, α[1]).] SCHAFAŘIK. L. in h. HCl unter Entw. von N_2O_3 und HCN zu einer fast farblosen Fl., die weder durch NH_4Cl noch durch A. fällbar ist. Hinterläßt nach Behandlung mit Alkalihydroxyd ein Gemenge von Hg_2O und HgO. DÖBEREINER.

β) $xHgNO_3,Hg_6Pt_5(CN)_{22}$ [?]. — Ist nach den Ausführungen von SCHAFAŘIK wohl dieselbe Verb. wie α). — 1. Man gibt $HgNO_3$ zur Lsg. von $K_{12}Pt_5(CN)_{22}$, bis der zuerst weiße Nd. über Gelb und Grün blau geworden ist. — 2. Man digeriert b, α[2]) mit $HgNO_3$. — Rein smalteblauer Nd. Beim Trocknen sublimiert Hg. Unl. in k. W., das HNO_3 enthält; h. (oder k. beim anhaltenden Waschen) führt in $Hg_6Pt_5(CN)_{22}$ über. H_2S zers. zu $H_2Pt(CN)_4$, HNO_3 und einer Fl., die beim Verdampfen eine bräunliche M. liefert. Diese trocknet zu einem gelblichen sehr spröden Prod. ein. — Gef. nach dem Trocknen bei 100° 57.98, 49.78 u. 58.43% Hg, 11.91 Pt, 11.78 CN, 2.13 H_2O. Trotzdem diese Zahlen wegen Zers. zu keiner einfachen Formel führen, ist die Zus. der Verb. als $Hg(CN)_2,5HgPt(CN)_4$ mit wechselnden Mengen $HgNO_3$ anzunehmen. QUADRAT.

d) *Mercuroplatinrhodanide.* α) *Mercuroplatorhodanid* [?]. — $K_2Pt(SCN)_4$-Lsg. wird durch $HgNO_3$ rot. G. B. BUCKTON (*Chem. Soc. Quart. J.* **7**, (1854) 22 [I]; *J. prakt. Chem.* **64**, (1855) 71 [II]).

β) *Mercuroplatinirhodanid.* $Hg_2Pt(SCN)_6$. — Aus $HgNO_3$ und $K_2Pt(SCN)_6$. — Dunkel orangefarbiger Nd., der beim Erhitzen mit der Fl. primelgelb wird. Schwillt (über H_2SO_4 getrocknet) bei 140° bis 150° plötzlich unter Entw. eines entzündlichen Gases zu einer baumartigen, metallisch aussehenden M. an, die unter Rotglut CN und Hg-Dämpfe entwickelt, sich dann im offenen Gefäße entzündet und einen Rückstand von Pt hinterläßt. Bei der trocknen Dest. entstehen CS_2 und Stickstoff. BUCKTON (I; II, 67).

	Berechnet	BUCKTON. Gefunden			
Pt	20.95	20.87	21.19	21.08	
C	7.61				7.68

e) *Mercuriplatinchloride mit organischen Stoffen.* e[1]) *Mercuriplatinichlorid-Chinolin.* $HgPtCl_6,2C_9H_7N$. — *Bzw.* $\{(C_9H_7N)_2Hg\}Cl_2.PtCl_4$. — Man fällt $Hg(C_2H_3O_2)_2,2C_9H_7N,2H_2O$ mit überschüssigem H_2PtCl_6. — Hell isabellengelbes amorphes Pulver. Schm. unter Zers. bei 140° bis 141°. Unl. in W. und in A. — Gef. 23.07% Pt (ber. 22.71). L. PESCI (*Gazz. chim. ital.* **25**, (1905) I, 401).

e[2]) *Mercuriplatochlorid-Propylsulfid.* $HgPtCl_4.2(C_3H_7)_2S$. — S. $HgCl_2$. $[Pt\{(C_3H_7)_2S\}_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 574.

e[3]) *Mercuriplatochlorid-Aethylselenid.* $HgPtCl_4.2(C_2H_5)_2Se$. — S. $HgCl_2$. $[Pt\{(C_2H_5)_2Se\}_2Cl_2]$ bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 594.

E. *Platin, Quecksilber und die übrigen Metalle.* a) *Mercuroplatiniwolframat.* — S. bei $15Na_2O,2PtO_2,30WO_3$ und $9Na_2O,PtO_2,20WO_3$ [S. 886].

b) *Quecksilberplatinimolybdat.* — S. unter $3(NH_4)_2O,2PtO_2,8MoO_3,12H_2O$ [S. 888].

c) *Platinzinnamalgam.* — Ueber die Einw. von Hg auf Platinzinn s. unter Pt und Sn [S. 914].

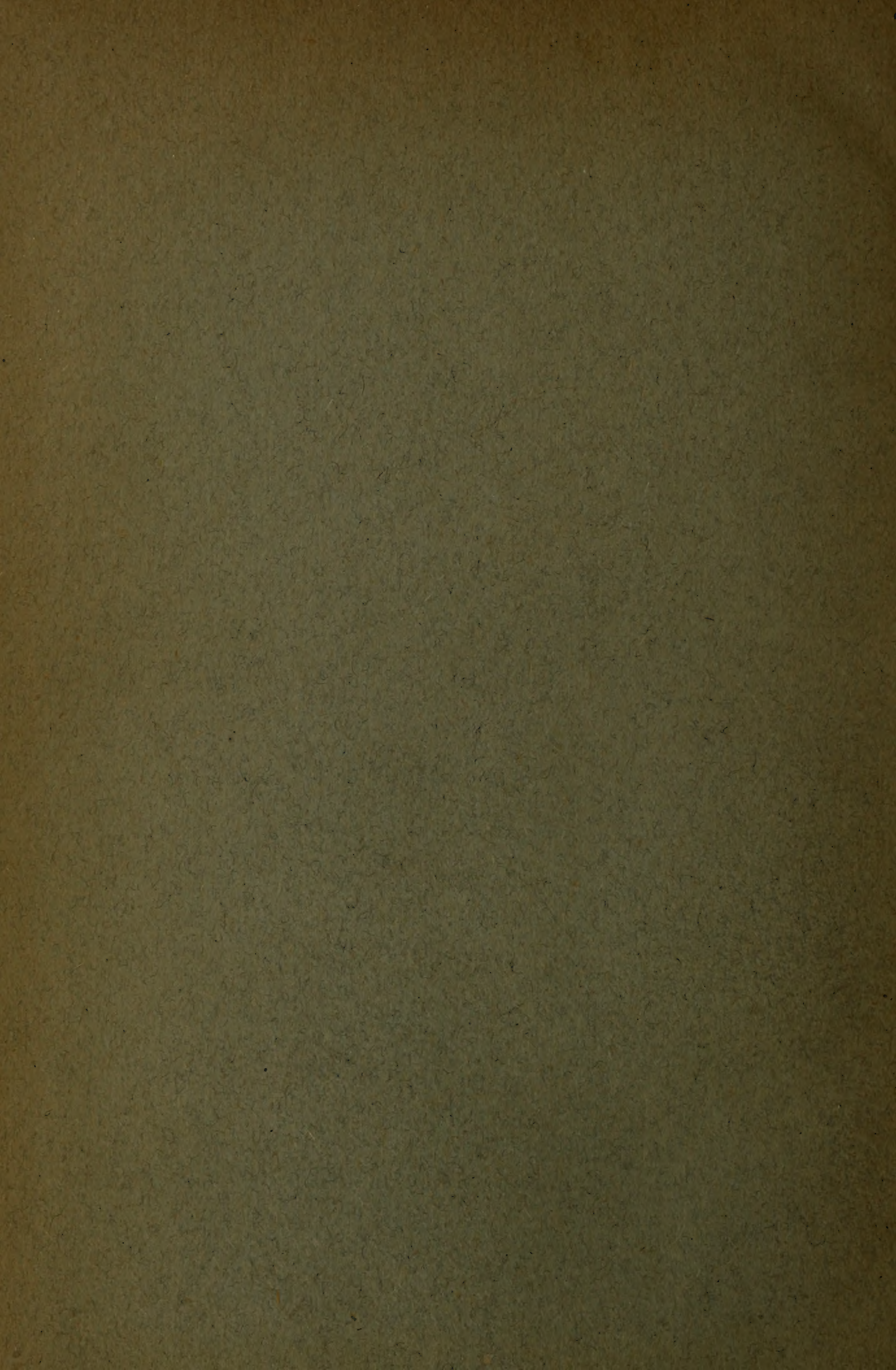
d) *Platinthalliumamalgam.* — Hg bildet unter seinem Sdp. mit Platinthallium ein Amalgam. L. HACKSPILL (*Compt. rend.* **146**, (1908) 821).

e) *Platinsilberamalgam.* — Pt wird nach einiger Zeit durch Silberamalgam amalgamiert, wobei Platin Hg und Ag aufnimmt. — Nachdem eine Legierung aus 1 At. Pt und 4 At. Ag (31.09 % Pt) bei Zimmertemp. allmählich die fünffache Menge Hg aufgenommen hat [vgl. unter Pt u. Ag, S. 968], bildet sich mit mehr Hg ein butterartiges, am Glase haftendes Amalgam. Es hinterläßt beim Filtrieren durch Gemsleder einen erhärtenden Rückstand, der Neigung zum Zerbröckeln hat und Platinfolie amalgamiert. Das filtrierte Amalgam hinterläßt nach dem Abdestillieren des Hg einen Rückstand mit 17.78 % Pt und 81.22 Ag. J. W. MALLET (*Proc. Roy. Soc.* [A] **80**, 83; *C.-B.* **1908** I, 1033).

Willi Loewenstein.

G. Pätz'sche Buchdr. Lippert & Co. G. m. b. H., Naumburg a. d. S.







QD 5:[4]
151
G5
AUTHOR
1905
Gmelin. 105189
TITLE
Handbuch der chemie.

Chem

QD 5:[4]
151
G5 105189
1905

